

Г.Е.ЗАИКОВ, С.А.МАСЛОВ, В.Л.РУБАЙЛО

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА



МОСКВА · ХИМИЯ · 1991

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ББК 6П7.1
312
УДК 551.577.5:577.4

Рецензент проф. А. Н. Мачюлис

- 312 **Заиков Г. Е., Маслов С. А., Рубайло В. Л.**
Кислотные дожди и окружающая среда.— М.,
Химия, 1991. 144 с.
ISBN 5—7245—0431—6; 55 к.

Кислотные дожди — один из важнейших факторов загрязнения окружающей среды, связанный с деятельностью химической и других отраслей промышленности. В книге рассмотрено отрицательное воздействие кислотных дождей на сельское хозяйство и лесоводство, водные источники, а также на различные конструкции и сооружения. Описаны основные промышленные источники загрязнений, механизмы образования кислотных дождей. Большое внимание уделено борьбе с кислотными дождями.

Для специалистов, работающих в химической и металлургической промышленности, на транспорте, в строительстве, сельском хозяйстве, а также для широкого круга читателей, интересующихся проблемами экологии.

З 2801000000—168 93—90
050(01)—91

ББК 6П7.1

ISBN 5—7245—0431—6

© Г. Е. Заиков, С. А. Маслов,
В. Л. Рубайло, 1991 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Атмосферные выбросы загрязняющих веществ — предшественников кислотных дождей	9
Оценка загрязнений	9
Динамика изменения количества вредных выбросов из различных источников и их структура	11
Соединения серы из антропогенных и природных источников	17
Соединения азота из антропогенных и природных источников	18
Летучие органические соединения из антропогенных и природных источников	20
Другие вещества	21
Глава 2. Атмосферные процессы, приводящие к образованию кислотных дождей	23
Особенности прогнозирования выпадения кислотных дождей	23
Реакции, протекающие в атмосфере	25
Поглощение газообразных продуктов	31
Основные характеристики компонентов кислотных дождей и сопутствующих газов	35
Состав кислотного дождя	38
Кислотные туманы и облака	42
Глава 3. Кислотные дожди и леса	45
Типы лесов	46
Влияние загрязнений на различные породы деревьев	47
Изменение состава почвы и активности почвенных микроорганизмов	55
Глава 4. Кислотные дожди и урожайность сельскохозяйственных культур	57
Влияние основных компонентов кислотных дождей на урожайность сельскохозяйственных культур	57
Оценка вредного воздействия загрязнений	61
Механизм действия загрязняющих веществ антропогенной природы	62
Глава 5. Кислотные дожди и водная система	72
Кислотность внутренних водоемов	72
Процессы, вызывающие закисление внутренних водоемов	73

Почвенно-водные процессы	76
Кислотность вод и биота водных систем	78
Регулирование кислотности внутренних водоемов	81
Накопление ртути в рыбе	82
Состояние вод Мирового океана	84
Загрязнение почвы и воды средствами защиты растений	88
 Глава 6. Кислотные дожди и материалы	 91
Атмосферная стойкость материалов	92
Воздействие кислотных дождей и газов на металлы	95
Воздействие кислотных дождей на сооружения	98
Воздействие кислотных дождей и газов на стойкость покрытий	100
Влияние озона на процесс старения эластомеров	102
 Глава 7. Поражение людей антропогенными загрязнениями	 103
Загрязнение атмосферы и здоровье людей	103
Основные свойства вредных веществ	106
Воздействие загрязняющих веществ на органы дыхания	108
Качество питьевой воды	112
Воздействие антропогенных загрязнений на видимость	115
 Глава 8. Защита атмосферы от загрязнений	 116
Применение малосернистых углей	116
Очистка угля	117
Использование порошкообразного угля с обессериванием отходящих топочных газов	119
Интегральные комбинированные системы газификации угля	120
Снижение выбросов оксидов азота	123
Снижение выбросов от автотранспорта	127
Другие способы снижения концентрации вредных веществ	132
 Глава 9. Проблемы охраны атмосферы крупных городов	 133
З а к л ю ч е н и е	138
Б и б л и о г р а ф и ч е с к и й с п и с о к	140

ВВЕДЕНИЕ

Впервые проблема кислотных дождей стала предметом обсуждения на XXVIII Генеральной ассамблее Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), проходившей в Мадриде в сентябре 1975 г. По предложению члена делегации США директора исследовательского центра фирмы «Истман Кодак» доктора Брайента Росситера был рассмотрен вопрос о создании комитета, получившего название «Кэмрон» (от сокращенной формы английского названия, которое на русский язык переводится как «Химические исследования для нужд человечества»). Методом экспертных оценок были выделены следующие главные проблемы человечества: снабжение сырьем; обеспечение продуктами питания; выполнение энергетической программы; охрана окружающей среды; создание материалов с заданными свойствами; химия для здоровья (новые лекарства, диагностика, искусственные органы и т. д.); химия и проблемы Мирового океана (добыча ископаемых, формирование погодных условий и др.); химия для биологии, генетики, генной инженерии; коррозия и борьба с ней; техника безопасности на химическом производстве.

В настоящее время среди перечисленных проблем наиболее важной является проблема, связанная с защитой природной среды.

В наше время поистине пророчески звучат слова Ф. Энгельса: «Не будем, однако, слишком обольщаться нашими победами над природой. За каждую такую победу она нам мстит. Каждая из таких побед, правда, в первую очередь приносит те последствия, на которые мы рассчитываем, но во вторую и третью очередь — совсем другие, которые очень часто уничтожают значения первых».

Проблема сохранения окружающей среды со всей остротой встала и в нашей стране. В Постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О коренной перестройке дела охраны природы в стране» отмечается, что в условиях возросшей социальной активности и заинтересованности всех слоев населения в улучшении состояния окружающей среды, рациональном использовании и воспроизводстве природных богатств приняты принципиально важные решения партии и правительства по оздоровлению экологической обстановки во многих промышленных центрах и регионах страны.

В последние годы в нашей стране в области природоохранного законодательства Верховным Советом СССР утвержден ряд законов: «Об охране атмосферного воздуха»,

«Об охране и использовании животного мира», «Об охране недр» и др.

Мировое признание получила реализуемая в нашей стране концепция создания заповедников. Решением ЮНЕСКО 22 заповедника включены в мировую сеть заповедников биосферы. Внедряются ресурсосберегающие технологии и системы оборотного водоснабжения. Вместе с тем имеется еще много нерешенных проблем, обусловленных кислотными дождями — выбросами в атмосферу диоксида серы, оксидов азота, летучих органических соединений, которые превращаются в кислоты, выпадающие с осадками на земную поверхность, в результате чего снижается урожайность сельскохозяйственных культур, погибают леса, разрушаются конструкционные материалы, возникает смог. Отрицательно действуют кислотные дожди и на здоровье людей.

По словам канадского министра окружающей среды Дж. Робертса, «кислотный дождь — одна из наиболее тяжелых форм загрязнения окружающей среды, которую только можно себе представить, опасная болезнь биосферы».

Максимальный отрицательный эффект кислотные дожди и газовые выбросы наносят воздушной среде, а через нее — флоре и фауне. Однако велик и уровень загрязнений водной среды. Этот процесс развивался особенно быстро после второй мировой войны. За период 1910—1940 гг. загрязненность водоемов США увеличилась вдвое, а в последующие 30 лет — более чем в 7 раз. Поэтому не случайно, что период 1981—1990 гг. объявлен ООН «десятилетием борьбы за чистую питьевую воду».

Существует точка зрения, что кислотные дожди — не порождение века индустриализации, и что они были причинами катаклизмов в далекие времена. В 1987 г. американские ученые Р. Принн и Б. Фегли выдвинули новую гипотезу о причинах гибели динозавров. Они считают, что эти гигантские рептилии вымерли в результате длительных кислотных дождей. Откуда же они взялись, если в те далекие времена не было ни ТЭЦ, ни заводов, ни автотранспорта? Полагают, что это случилось в результате столкновения нашей планеты с кометой. Именно тогда в атмосфере образовалось большое количество оксидов азота, которые выпадали в виде дождей с высоким содержанием азотной кислоты.

К 1661 г. — году, в котором Лондон был поражен беспрецедентным по силе смогом (хотя в то время такого понятия и не существовало), относятся подлинные свидетельства очевидца. Житель Лондона Дж. Эвелин так описывает ситуацию, сло-

жившуюся в городе в результате загрязнения воздуха и выпадения кислых осадков: «Повсюду пагубный дым, зате-няющий красоту города, покрывающий все налетом копоти, разрушающий повозки, оставляющий ржавчину на посуде, украшениях и домашней утвари и разъедающий даже балки из чистого железа и самый прочный камень».

Широко известный ныне термин «кислотные дожди» появился в 1872 г. Его ввел в практику английский инженер Роберт Смит, опубликовавший книгу «Воздух и дождь: начала химической климатологии».

Детальными, по-настоящему научными исследованиями кислотных дождей стали заниматься только в конце 60-х годов XX века.

О вредном воздействии кислотных дождей свидетельствуют следующие примеры. В Канаде из-за частых кислотных дождей стали мертвыми более 4000 озер, а 12 000 озер находятся на грани гибели. В Швеции в 18 000 озерах нарушено биологическое равновесие. Кислотные дожди наносят большой урон и лесам. В ФРГ* и некоторых районах Швейцарии погибла $\frac{1}{3}$ всех елей. В горно-лесных районах Баварии, Шварцвальда, Бадена пострадало до 50 % лесных угодий. Анализы показывают, что в последние 10 лет скорость роста многих вечнозеленых растений замедлилась на 20—30 % (по сравнению с 1930—1950 гг.).

Массовую гибель сосновых посадок и природного леса можно наблюдать в районе г. Люберцы. Здесь на экологию существенно влияет ТЭЦ-22 Минэнерго СССР, выбросы вредных веществ которой составили в 1985 г. 76 тыс. т, а в 1986 г. — 83 тыс. т.

В больших городах атмосферу загрязняют выбросы автотранспорта. В Москве и ее пригородах и в ряде районов Подмоскovie выбросы от автотранспорта составляют около 70 % от общего числа выбросов вредных веществ.

Увеличение в Москве вредных выбросов от стационарных источников связано в первую очередь с деятельностью предприятий Минэнерго СССР. Ряд ТЭЦ переведен на мазут и газ (вместо угля), однако на предприятиях нет систем доочистки дымов. Подобная ситуация сложилась не только в Москве, но и в других регионах нашей страны.

По данным американских ученых, в районе Северного

* Здесь и далее приведены данные до 1990 г. отдельно по ФРГ и ГДР.

Ледовитого океана обнаружены выбросы вредных веществ от ТЭЦ в Кохтла-Ярве (Эстония), работающих на сланце.

В настоящее время во многих странах учеными разработаны методы подсчета экономического ущерба от загрязнений окружающей среды. По официальным данным, в США этот ущерб составил: в 1949 г.— 0,5 млрд. дол., в 1957 г.— 7, в 1964 г.— 11, а в 1967 г.— 20—30 млрд. дол. В 1979 г. в США ущерб только от загрязнения воздушной среды составил 100 дол. на душу населения. Правомерен вопрос: возможны ли экономически обоснованные способы охраны среды, обеспечивающие не только экономический эффект, но и сохранение здоровья населения? Опыт Питтсбурга (США) может дать положительный ответ на поставленный вопрос. Ущерб, наносимый загрязнениями воздуха только материалам, оборудованию и зданиям, составляет по городу в целом более 10 млн. дол./год. В результате строительства дорогостоящих очистных сооружений на промышленных предприятиях не только улучшилась атмосфера в городе, но и была достигнута экономия в 27 млн. дол.

АТМОСФЕРНЫЕ ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ — ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ

При анализе соединений, которые являются предшественниками кислотных дождей, а также при определении интенсивности кислотных дождей необходимо учитывать не только антропогенные источники, т. е. обусловленные сознательной деятельностью человека, но и природные источники, например лесные массивы, поскольку они в процессе газообмена выделяют значительное количество органических веществ. Имеет значение и степень урбанизации отдельных регионов, например выделяемый из антропогенных источников аммиак может существенно влиять на нейтрализацию кислотных компонентов. При этом вследствие загрязнения воздуха природными источниками сокращение промышленных выбросов не всегда может дать требуемый положительный эффект.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Состав выбросов из основных источников определяют стандартными методами. Для оценки наиболее важных источников выбросов применяют так называемые факторы выбросов, характеризующие количество поступающих в атмосферу загрязнений в результате определенного типа деятельности. Обычно факторы выброса выражают в виде массы или объема выделившегося загрязнения на единицу массы (объема) исходного компонента, расстояния или продолжительности какого-либо процесса (например, количество диоксида серы на 1 т сожженного в топках угля, оксидов азота на 1 км пробега автомобиля; летучих органических соединений на одну загрузку резервуаров для хранения бензина).

Полученные экспериментальным путем факторы выбросов умножают на производительность устройств или периодичность технологического процесса, что позволяет определить общее количество выбросов за определенный период.

Следует отметить, что при такой оценке, даже при наличии достоверных значений фактора выброса, в результате изменения в режиме работы возможна большая погреш-

ность. Так, для электростанций, работающих на угле, фактор может сильно различаться в случае углей с неодинаковым содержанием серы и золы.

При анализе выбросов от транспортных средств необходимо учитывать такие параметры, как продолжительность эксплуатации автомобиля, вид топлива, скорость движения, температура и влажность воздуха. Для большинства антропогенных источников при правильном определении факторов выброса достигается удовлетворительная точность оценки (табл. 1). Она тем выше, чем больше территория региона, для которого оценивают выбросы, и чем продолжительней период времени. Погрешность возрастает при переходе от оценок ежегодного уровня концентраций к недельным и от среднесуточных к часовым.

По мнению большинства экспертов, наиболее трудно оценивать выбросы летучих органических соединений, при этом принято считать погрешность равной $\pm 50\%$.

В США выбросы от антропогенных источников в атмосферу оценивают с 1900 г., при этом учитывают вид топлив, мощность электростанций и предприятий, количество транспортных средств.

Выбросы от природных источников начали оценивать недавно. Биогенные природные источники — растения и микроорганизмы, выделяющие различные химические соединения, небиогенные природные источники — геотермальные источники, грозовые разряды и молнии, процессы природного горения, а также водные и почвенные аэрозоли, переносимые массами атмосферного воздуха. Количество выбросов от природных источников сильно зависит от конкретных условий (времени года, погодных условий и других характеристик каждого региона, например качества почвы,

Таблица 1. Структура и погрешность оценки выбросов SO_2 и оксидов азота за год на всей территории США

Источник	Выбросы, %	Погреш- ность	Выбро- сы, %	Погреш- ность
	SO_2		Оксиды азота	
Электростанции	65	± 10	29	± 20
Топочные устройства	18	± 10	24	± 20
Промышленные предприятия	13	± 20	3	± 20
Транспортные средства	3	± 25	41	± 30
Другие источники	1	± 25	3	± 25
Всего	100	± 12	100	± 24

среднесезонных температур, ветрового режима), в связи с чем их точный учет затруднен.

Для получения полной информации об источниках не-антропогенной природы созданы региональные и национальные программы.

Для определения загрязнений из природных источников регистрируют поток загрязняющего вещества на определенной площади поверхности или измеряют количество оседающих веществ на специальных коллекторах (с учетом продуктов их последующего окисления); при этом оценка будет правильной только в том случае, если количество природных выбросов сильно превышает количество антропогенных загрязнений. Именно таким образом определяют оксиды азота, генерируемые молниями в районах, отдаленных от промышленных зон. Количество оксидов устанавливают по количеству нитратов, выпавших с осадками. Выбросы щелочных материалов из так называемых «открытых» источников (дороги без твердого покрытия, атмосферная эрозия почв, агротехнические мероприятия и др.) оценивают по осаждению твердых щелочных частиц. Однако в отдельных случаях выбросы от природных источников довольно трудно отнести к конкретным объектам. Так, при внесении на поля удобрений обычно определяют общее количество аммиака, выделяемого как растениями, так и в результате трансформации азотсодержащих химикатов.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ И ИХ СТРУКТУРА

К основным загрязнениям атмосферы, которые являются источниками образования кислотных дождей, относятся диоксид серы, оксиды азота и летучие органические соединения (табл. 2).

При производстве электроэнергии более 90 % выбросов диоксида серы образуется в результате работы тепловых электростанций, использующих уголь. В США от таких электростанций в атмосферу поступает 65 % всех выбросов диоксида серы. В Канаде на долю этого источника приходится только 17 % суммарного выброса диоксида серы; основным источником является цветная металлургия, дающая 43 % выбросов диоксида. В 70-е годы считали, что эффективное рассеивание дымов достигается при применении высоких труб, однако в настоящее время это мнение не подтвердилось. В США и Канаде около 40 % всех дымов выбрасывается

Таблица 2. Выбросы (млн. т) предшественников кислотных дождей из антропогенных источников в США и Канаде

Источник	SO ₂	Оксиды азота	Летучие органические соединения	SO ₂	Оксиды азота	Летучие органические соединения (ЛОС)
США						
Канада						
Производство электроэнергии	15,9	5,8	8,4	0,7	0,3	—
Транспорт	0,7	9,1	—	—	0,9	0,8
Промышленные котельные	3,3	4,0	—	—	—	—
Бытовые котельные	—	—	2,5	—	—	—
Промышленные производства	3,1	—	6,0	3,2	—	1,0
Другие источники	1,5	1,8	4,5	0,7	0,7	0,9
Всего	24,5	20,7	21,4	4,6	1,9	2,7

Примечания. 1. В количество SO₂ включены выбросы всех серосодержащих компонентов, выраженных в молекулярной массе диоксида серы. 2. Выбросы оксидов азота выражены в молекулярной массе диоксида азота (NO₂). 3. В количество летучих органических соединений не включены метан и этан. 4. В количество оксидов азота и летучих органических соединений включено количество этих соединений, которые образуются при лесных пожарах, сжигании в процессе сельскохозяйственных работ, кремации и т. п. 5. В промышленных производствах учтено испарение растворителей.

через трубы высотой более 146 м. Практика показывает, что применение дымовых труб высотой более 200—300 м нецелесообразно.

В США значительным источником оксидов азота и летучих органических соединений являются транспортные средства, которые составляют соответственно 44 и 38 % от общего количества выбросов этих соединений. Наибольший вред окружающей среде наносят автомобили, работающие на бензине; в этом случае выбросы составляют 40—50 % общего загрязнения транспортными средствами.

Как правило, из природных источников выделяется значительно меньше азот- и серосодержащих соединений, чем из антропогенных. В США выбросы сернистых продуктов из природных источников составляют не более 4 % от общего выброса серы, в Канаде, где общий уровень антропогенных выбросов значительно ниже, эти выбросы достигают 18 %. Серосодержащие соединения образуются в результате деятельности почвенных микроорганизмов и растений как на суше, так и в верхних слоях Мирового океана. При этом выбросы состоят главным образом из восстановленных

соединений серы, таких как диметилсульфид. Превращение их в предшественников кислотных дождей возможно в результате многочисленных химических окислительных реакций, в то время как сам диоксид серы достаточно быстро окисляется до серной кислоты.

Природные источники оксидов азота играют более важную роль по сравнению с источниками серосодержащих соединений. Они составляют около 12 % всех выбросов в атмосферу. Основные природные источники оксидов азота — грозовые разряды и молнии, почвенные микроорганизмы, микрофлора пресных и океанических вод; часть оксидов азота поступает в нижние слои атмосферы из стратосферы.

Исследования последних лет показали, что по количеству выбросов природные источники в ряде случаев сопоставимы с антропогенными. Наряду с выбросами от перечисленных источников в образовании кислотных дождей участвуют продукты жизнедеятельности растений, природные газы, выходящие из почвы, продукты горения биомассы (например, при лесных пожарах). В результате оценки выбросов, обусловленных физиологией растений, установлено, что в США из этого источника в атмосферу поступает около 35 млн. т летучих органических соединений, тогда как выбросы этих соединений из антропогенных источников составляют 21 млн. т. Главным их поставщиком являются хвойные породы.

При определении летучих органических соединений необходимо учитывать не только их количество, но и химическое строение. Образующиеся в результате жизнедеятельности растений ненасыщенные углеводороды (в основном изопрены и терпены) крайне реакционноспособны в атмосферных окислительных процессах и быстро превращаются в активные частицы — свободные радикалы. Они могут активно реагировать и с озоном. В органических соединениях из антропогенных источников более 40 % составляют предельные углеводороды, которые обладают гораздо меньшей реакционной способностью.

Исследования загрязняющих выбросов в атмосферу, проводимые в США с 1900 г. по настоящее время, позволяют выявить тенденцию изменения количества основных компонентов: SO_2 , NO_x , летучих органических соединений (ЛОС).

С 1900 г. наблюдалось монотонное увеличение выбросов только оксидов азота (рис. 1).

Монотонное возрастание количества выбросов оксидов

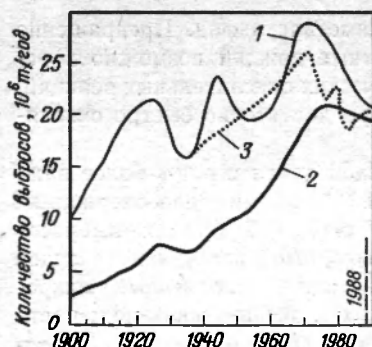


Рис. 1. Динамика выбросов в атмосферу:

1 — диоксида серы; 2 — оксидов азота; 3 — летучих органических соединений

азота обусловлено тем, что эти соединения образуются при сжигании практически всех видов топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Значительный рост выбросов SO_2 к 1920 г. по сравнению с 1900 г. обусловлен развитием таких отраслей промышленности, как химическая и цветная металлургия, а также широким использованием угля в качестве топлива. После 1930 г. вследствие экономической депрессии количество этих выбросов сократилось, а в 40-е годы снова сильно возросло в результате бурного развития промышленности, торговли и транспорта. В 70-е годы возрастание выбросов наблюдалось до тех пор, пока в США не был принят новый закон об охране атмосферы и установлены жесткие стандарты на выбросы от промышленных предприятий. В результате принятых мер с 1975 г. наблюдается снижение выбросов диоксида серы, и в 1985 г. они составили 22 млн. т, т. е. незначительно превысили уровень их в 1925 г. Закон об охране атмосферы оказал очень небольшое влияние на выбросы оксидов азота (см. рис. 1).

Почти 50 %-е увеличение выбросов летучих органических соединений за период 1940—1970 гг. связано с интенсивной работой транспорта, расширением использования органических растворителей в химической промышленности и увеличением объемов химических производств.

Уменьшение выбросов летучих органических соединений в 70-е годы достигнуто в результате ужесточения контроля за выхлопными газами автомобилей, применения двигателей с форкамерным зажиганием и использования специальных катализаторов для дожигания выхлопов до их выброса в атмосферу.

Однако в 1982—1984 гг. был отмечен некоторый рост выбросов летучих органических соединений в связи с расширением использования органических растворителей в производстве полимеров и пластмасс, в процессах сухой химиче-

ской чистки, нанесения лакокрасочных покрытий, с увеличением производства аэрозольных упаковок и т. д.

Есть и еще один источник загрязнения воздуха — сжигание мусора и городских отходов. При этом в развитых странах доля диоксида серы может достигать 12 % от суммарного выброса, оксида углерода — до 5 %, ЛОС — до 8 %. Образование ЛОС связано с тем, что при сгорании органических компонентов происходит пиролиз различных полимерных материалов.

Распределение доли отдельных компонентов в выбросах, естественно, может сильно зависеть от структуры промышленности в той или иной стране, характера отопительных режимов (в соответствии с климатическими особенностями) и других факторов.

Ниже приведена структура выбросов сернистого газа в ФРГ:

Источники выбросов	Доля выбросов, %
Тепловые электростанции и котельные	90
Промышленные предприятия	7,5
Транспортные средства	2,5

В результате эксплуатации транспортных средств выбросы диоксида углерода составляют 100 %, летучих органических соединений ≈ 50 %.

Структура выброса оксидов азота из разных источников такова:

Источники выбросов	Доля выбросов, %
Транспортные средства	45
Тепловые электростанции	45
Промышленные предприятия	10

Рис. 2. Динамика потребления топлива различных видов:

1 — древесины; 2 — угля; 3 — нефтепродуктов; 4 — газа

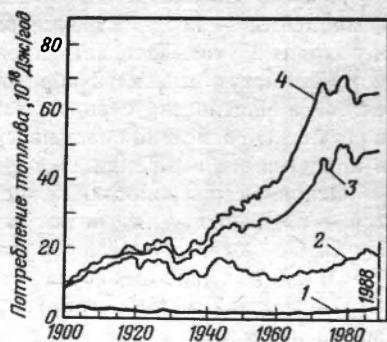


Таблица 3. Основные источники образования первичных сульфатов в США (млн. т SO_2)

Источник	Количество выброса	Процент к суммарному количеству выбросов
Тепловые станции на угле	0,23	39
Промышленные котельные на угле	0,04	7
Тепловые станции на нефти	0,03	4
Промышленные котельные на нефти	0,07	11
Транспортные средства	0,03	4
Промышленные предприятия	0,09	15
Другие источники	0,12	21
Всего	0,60	100

Увеличение количества выбросов в атмосферу обусловлено и нерациональным использованием ряда энергоемких изделий, что связано, в частности, с отсутствием рецикла стеклянной тары, утилизации изделий из полимерных материалов и алюминия и т. д.

Ниже приведены данные о росте производства в США изделий и продуктов с высокой энергоемкостью с 1962 г. по настоящее время.

	Увеличение производства (во сколько раз)
Невозвратная стеклянная тара	530
Ртуть	70
Пластики	19,6
Азотные удобрения	10,5
Алюминий	6,8

Изменение объемов и структуры производства и потребления топлива иллюстрирует рис. 2.

Помимо рассмотренных выше основных загрязняющих компонентов — предшественников кислотных дождей — необходимо учитывать загрязнения и другими веществами, которые могут вызывать образование кислот. К ним относятся, в частности, первичные сульфаты; они образуются в результате окисления частиц серы, содержащейся в топливе в процессе его сжигания.

Основной антропогенный источник первичных сульфатов — сжигание угля, нефти и высокосернистых мазутов. В США ежегодно выбрасывается в атмосферу 0,6—0,9 млн. т первичных сульфатов (в пересчете на SO_2). Структура таких выбросов из различных источников приведена в табл. 3.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ ИЗ АНТРОПОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Сера содержится в таких полезных ископаемых, как уголь, нефть, железные, медные и другие руды; одни из них используют как топливо, другие направляют на переработку в химическую и металлургическую промышленность. При переработке (в частности, при обжиге руд) сера переходит в химические соединения, например в диоксид. Образовавшиеся соединения частично улавливаются очистными сооружениями, остальное количество их выбрасывается в атмосферу. Серосодержащие соединения образуются также в результате деятельности живых организмов как на суше, так и на море, в процессах, протекающих в земной коре, например при вулканической или геотермальной деятельности. В большинстве антропогенных выбросов преобладают диоксид серы и сульфаты.

В США выбросы диоксида в атмосферу в результате сжигания топлива составляют более 77 % общего выброса, около 4—5 % их образуется при переработке цветных металлов; примерно 9—10 % выбросов — при проведении различных промышленных процессов (нефтепереработка, производство цемента, бумаги и целлюлозы, выплавка железа, стали и др.).

Первичные сульфаты выделяются также при сжигании топлива и в ходе таких промышленных процессов, как нефтепереработка, производство цемента и гипса, серной кислоты. При сжигании мазута сульфатов образуется значительно больше, чем из угля. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в нефтяных остатках содержится относительно большое количество соединений ванадия и никеля, которые катализируют образование первичных сульфатов. При сжигании нефтяного топлива образуется около 16 % сульфатов от общего количества их.

Тем не менее их выбросы образуются в основном (более 45 % от общего количества) в результате сжигания угля. Из природных источников серосодержащих соединений важную роль играют биогенные выбросы из почвы и продукты жизнедеятельности растений. Однако в настоящее время имеется очень мало данных о природе процессов, в результате которых выделяются соединения серы (сероводород, диметилсульфид, карбонилсульфид и метилмеркаптан). Известно только, что скорость выделения их сильно зависит от температуры, поэтому количество таких выбросов заметно возрастает в теплое время года.

Ниже приведены данные о природных выбросах соединений серы в США:

	Выбросы, млн. т/год (в пересчете на SO_2)
Болота	0,05
Почвы	0,12
Посевы и посадки:	
люцерны	0,10
кукурузы	0,05
картофеля	Близко к 0
смешанные	0,04
Всего от посевов	0,18
Леса:	
лиственные	0,02
вечнозеленые	0,01
Всего	0,38

В поверхностном слое вод Мирового океана обнаруживают только одно соединение, содержащее серу, — диметилсульфид. Распределение его в поверхностном слое вод Мирового океана аналогично распределению хлорофилла. Это особенно характерно для континентального шельфа — участков, подверженных действию приливов и отливов, а также речных эстуариев. До сих пор не выяснены биогенные механизмы образования диметилсульфида в океане.

Соединения серы, поступающие из Мирового океана в атмосферу, окисляются до сульфатов, которые сохраняются в атмосфере не более 5 дней. Установлено, что океанские воды поставляют около 3 % от общего количества сернистых соединений, выделяемых антропогенными источниками. Это больше, чем выбросы из биогенных источников, расположенных на суше.

При извержениях вулканов в выделяющихся серосодержащих соединениях преобладает диоксид серы, в меньшем количестве в атмосферу поступают сероводород, карбонилсульфид, а также сульфаты в виде аэрозолей и твердых частиц. Точных данных о количестве таких выбросов нет. По оценкам, во всем мире ежегодно в результате вулканической деятельности выделяется 4—16 млн. т сернистых соединений (в пересчете на SO_2).

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА ИЗ АНТРОПОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Азот содержится в топливе многих видов ископаемых, например в угле и в нефти. Однако основная часть оксидов азота образуется при высоких температурах в результате

прямой реакции молекулярного азота и кислорода, содержащихся в воздухе. Эта реакция может протекать как в топочных устройствах, так и в атмосфере. Обычно для обозначения оксидов азота используют символ NO_x ; в действительности, в состав этих выбросов входят оксид (NO) и диоксид азота (NO_2).

В отличие от диоксида серы, образование оксидов азота и их количество в выбросах зависит не только от содержания примесей в топливе, но и от температуры в зоне сжигания. При сжигании одного и того же количества топлива на теплоэлектростанциях и в печах индивидуального отопления домов в первом случае вследствие более высокой температуры в топке оксидов азота образуется гораздо больше. Понятно образование большого количества оксидов азота при вспышках молний — источника высоких энергий в атмосфере. К природным источникам оксидов азота относятся также биогенный круговорот азота в природе, миграция оксидов азота из стратосферы в тропосферу и образование NO_x

Таблица 4. Сравнительные данные (млн. т/год) по выбросам SO_2 и NO_x антропогенного характера по сезонам за период 1900—1987 гг (США)

Год	Зима	Весна	Лето	Осень
Диоксид серы				
1900	3,1	1,8	2,2	2,0
1910	5,3	3,0	3,9	3,4
1920	6,6	3,8	4,7	4,1
1930	6,5	3,7	4,9	4,0
1940	6,1	3,7	4,9	4,0
1950	6,0	4,0	5,1	4,2
1960	6,0	4,5	5,3	4,5
1970	7,8	6,7	7,4	7,2
1980	6,7	5,9	6,2	5,9
1987	6,6	5,7	6,5	6,0
Оксиды азота (в пересчете на NO_2)				
1900	0,6	0,4	0,5	0,5
1910	1,1	0,7	0,8	0,7
1920	1,3	0,8	1,0	0,9
1930	2,2	1,5	1,9	1,7
1940	2,0	1,5	1,8	1,6
1950	2,7	2,1	2,5	2,2
1960	3,4	2,8	3,2	2,9
1970	4,7	4,2	4,5	4,2
1980	5,2	4,9	5,1	5,0
1987	5,4	5,0	5,3	5,1

в результате фотоинициированного (т. е. под действием света) химического разложения нитритов, содержащихся в морской воде.

Из антропогенных источников выделяется около 93 % оксидов азота, главным образом в виде монооксида азота, который в результате атмосферных свободнорадикальных реакций превращается в диоксид азота. Оценка азотсодержащих выбросов менее точна по сравнению с оценкой выбросов диоксида серы. По данным различных исследователей, в 1982 г. в США было выброшено в атмосферу тепловыми электростанциями 5,6—7,2 млн. т оксидов азота (в пересчете на NO_2); при сжигании топлива в промышленности 3,1—3,8; транспортными средствами 7,0—7,9; из других источников 2,8—3,0; всего 18,7—21,7 млн. т загрязнений. Данные о выбросах SO_2 и NO_x по сезонам года приведены в табл. 4.

Природные источники оксидов азота — это грозовые разряды и молнии, а также биогенные выделения. В США годовое количество выбросов оксидов азота из этих источников составляет соответственно в среднем 1 и 2 млн. т (в мировом масштабе эти значения, вероятно, близки к 10 и 30 млн. т). Оценки доли природных выбросов оксидов азота от общего количества этих выбросов, полученные разными авторами, не всегда согласуются между собой и составляют от 3 до 20 % (для Северной Америки).

ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ АНТРОПОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Источники образования соединений весьма многочисленны, широк и набор индивидуальных органических соединений, поступающих в атмосферу, что затрудняет определение этих выбросов. В состав летучих органических соединений входят реакционноспособные алканы 50 % (пропан, *n*-бутан и более высокомолекулярные), олефины 23 % (этилен, пропилен и др.), ароматические углеводороды 18 % (бензол, ксилолы и др.), альдегиды и кетоны 8 % (формальдегид, ацетон и др.), органические кислоты 1 % (муравьиная, уксусная и др.). В 1980 г. в США из общего количества этих соединений 21,4 млн. т в атмосферу было выброшено из различных антропогенных источников: транспортными средствами 8,2 млн. т, при сжигании топлива 2,5; при проведении промышленных процессов 3,9; в результате использования красок 1,9; вследствие применения органических растворителей 1,9; при хранении и реализации нефтепродуктов 1,4;

в результате лесных пожаров 0,8; из других источников 0,8 млн. т. Как правило, наиболее высокое содержание летучих органических соединений в атмосфере наблюдается в районах с высокой концентрацией населения. Важную роль в их образовании играют и другие факторы, прежде всего наличие предприятий химической и нефтехимической промышленности.

Летучие органические соединения, в отличие от оксидов серы и азота, поступают в атмосферу главным образом из природных источников (65 % от общего количества). Основной природный источник этих веществ — растения, в результате жизнедеятельности которых образуются непредельные соединения — терпеновые углеводороды и производные изопрена. Они активно участвуют в химических реакциях, протекающих в атмосфере, способны взаимодействовать с озоном и гидроксильными радикалами, инициируют химические реакции, в результате которых образуется целый ряд продуктов. Из природных источников выделяется более 90 % летучих органических соединений, количество их возрастает при повышении температуры и интенсивности солнечного освещения, т. е. летом их значительно больше, чем зимой. В некоторых районах, особенно в городских, загрязнения такого типа поступают в основном из антропогенных, а не из природных источников.

ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА

Аммиак. Аммиак, поступающий в атмосферу, образуется в основном в результате биологического разложения нитратов, содержащихся в органических продуктах почвы, остатках растений, в экскрементах и трупах как диких, так и домашних животных. К антропогенным источникам аммиака относятся такие процессы, как промышленное производство аммиака, нитрата аммония, мочевины (карбамида) и удобрений, а также сжигание топлива. По оценкам ряда авторов, в 1980 г. в США в атмосферу было выделено 0,8 млн. т аммиака, из них 0,2 млн. т — из антропогенных источников. По данным других исследователей, эти количества значительно выше (в 3—4 раза).

Из газообразных компонентов, присутствующих в атмосфере, лишь аммиак обладает основным характером. Большая часть его удаляется из атмосферы в результате сухого и влажного осаждения на поверхности; он играет важную роль при образовании аэрозолей. Однако до 20 % аммиака

(от общего содержания) участвует в фотохимических окислительных реакциях, происходящих в атмосфере. При этом в зависимости от условий (в частности, от содержания оксидов азота и озона) в результате окисления аммиака возможно как увеличение, так и снижение содержания оксидов азота в атмосфере. Исходя из данных о концентрациях ряда фотохимически активных соединений в атмосфере североамериканского континента, удалось установить, что в последние годы вследствие фотохимического окисления аммиака содержание оксидов азота уменьшилось (в среднем на 0,3 млн. т в пересчете на азот).

Ниже приведены данные о структуре выбросов аммиака из антропогенных источников в США (1980 г.):

Источники выбросов	Количество выбросов, млн. т
Отходы деятельности человека	0,54
Производство удобрений	0,11
Использование сжиженного аммиака	0,05
Промышленный синтез аммиака	0,04
Нефтепереработка	0,03
Транспортные средства	0,02
Топочные устройства	0,03
Производство кокса	0,01
Всего	0,83

Значительная часть антропогенного аммиака из атмосферы возвращается на поверхность в результате осаждения. Таким образом, аммиак представляет собой важный промежуточный продукт в процессе перераспределения связанного азота в биосфере. Следует отметить, что при повторном осаждении аммиака на почве может протекать реакция нитрификации, в результате которой образуются кислоты, и почва закисляется.

Щелочные выбросы. Выбросы щелочных веществ могут существенно влиять на кислотность выпадающих осадков, нейтрализуя их. Основным источником катионов щелочных и щелочноземельных металлов является почва. К промышленным источникам щелочных выбросов относятся производство магния, стали и чугуна, добыча угля и минералов, изготовление и использование цемента и бетона, сульфатная варка целлюлозы, производство керамических изделий. В США общее количество щелочных выбросов составляет около 0,2 млн. т, причем около 90 % из этого количества относится к выбросам из природных источников, главным образом они поступают в атмосферу при эксплуатации дорог без покрытий.

Хлорид и фторид водорода. Основными компонентами кислотных осадков являются серная и азотная кислоты, вместе с тем существенную часть их могут составлять хлорид и фторид водорода. Эти загрязнения образуются в основном при сжигании угля, а также при производстве пропиленоксида, фторида водорода, металлического алюминия и фосфатных удобрений. В США из этих источников ежегодно образуется около 0,6 млн. т хлорида и 0,08 млн. т фторида водорода.

Из изложенного следует, что в настоящее время имеется достаточно полная информация об основных источниках загрязнения воздуха. В результате различных природоохранных мероприятий наибольший эффект достигнут для основного предшественника кислотных дождей — диоксида серы. В США за период 1980—1986 гг. ежегодное снижение суммарного выброса его составляло 2,6 млн. т при среднегодовом росте промышленного производства около 3 %. Выбросы оксидов азота удалось не только стабилизировать, но и несколько уменьшить (на 0,3 млн. т в год), несмотря на дальнейшее развитие транспорта.

Глава 2

АТМОСФЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ

Процессы, протекающие в атмосфере, можно разделить на следующие группы:

- перенос выбросов ветром к зоне осадков при одновременном смешивании с незагрязненными воздушными массами;

- химические и физические процессы в газовой фазе, приводящие к изменению концентрации первичных соединений и химического состава воздушного потока;

- поглощение веществ антропогенного происхождения облаками и каплями дождя, их химические реакции в жидкой фазе и последующее выпадение загрязнений на поверхности в виде осадков;

- сухое выпадение (адсорбция на почве, кронах деревьев).

ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЫПАДЕНИЯ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ

Многие стадии процессов, протекающих в атмосфере, могут быть обратимыми, в результате чего молекула загрязняющего вещества может претерпеть несколько циклов транс-

формаций, прежде чем достигнет поверхности. Неопределенность ряда химических и физических процессов усугубляется и непостоянством метеорологических условий, что затрудняет прогнозирование выпадения тех или иных веществ на поверхность даже при постоянной скорости выброса из антропогенных источников.

Прогнозирование выпадения кислотных дождей возможно при установлении количественной связи между антропогенными источниками и местом выпадения осадков. Для этого необходимо четко представлять процессы химической трансформации веществ и закономерности массопереноса.

Эта задача очень сложная, поскольку как в газовой, так и в жидкой фазе протекает множество процессов. Наиболее важные из них представлены на рис. 3.

Химические и физические процессы для более полного понимания взаимодействия между ними сгруппированы по блокам; прямоугольники соответствуют зонам с различным состоянием веществ, попавших в атмосферу, а стрелки — переходам из одного состояния в другое или выпадению их на поверхность.

Ввиду сложности исследуемой системы для прогнозирования требуются совершенные математические модели.

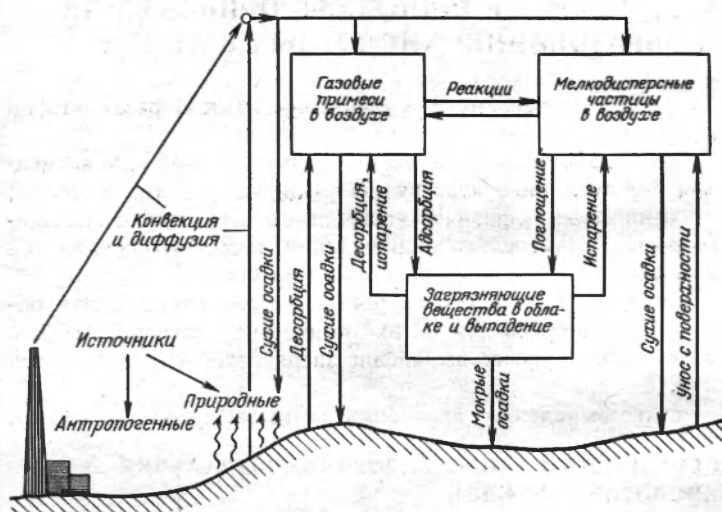


Рис. 3. Схема процессов выбросов веществ в атмосферу и трансформации исходных веществ в продукты с последующим выпадением в виде осадков

С этой целью разработаны «Модель регионального контроля за выпадением осадков» (МРКО, США) и «Кислотные осадки и модель окисления» (КОМО, Канада), использующие имеющийся материал по химии атмосферных процессов, созданы банки данных по количественным параметрам и метеорологии, которые постоянно пополняются, а модели совершенствуются.

В качестве меры кислотности принята концентрация ионов водорода * H^+ .

РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В АТМОСФЕРЕ

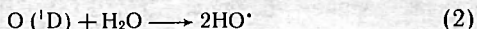
Атмосферу можно рассматривать как огромную окислительную систему с высоким содержанием основного окислителя — кислорода. Соединения, содержащие атомы С, Н, S и N природного и антропогенного происхождения, попадая в атмосферу, превращаются в стабильные долгоживущие соединения (например, CO_2) или в короткоживущие соединения кислотного характера (оксиды азота и серы), которые участвуют в жидкофазных процессах с образованием кислот, удаляемых из атмосферы с осадками. Это и есть кислотные дожди. В этих превращениях кроме кислорода участвуют озон O_3 , гидроксильный радикал $\text{HO}^\bullet$, гидропероксидный радикал $\text{HO}_2^\bullet$, органические пероксидные радикалы ($\text{ROO}^\bullet$), пероксиацетилнитрат (ПАН), пероксид водорода (H_2O_2), нитрат-ион NO_3^- . Наиболее реакционноспособный гидроксильный радикал $\text{HO}^\bullet$, он участвует в окислении оксидов азота и серы в азотную и серную кислоты. Далее по активности следуют озон и ПАН, а также ион NO_3^- . В газовой фазе пероксид водорода и ПАН непосредственно в окислении газов не участвуют. Они служат резервуаром гидроксильных и пероксидных радикалов. В жидкофазном окислении участвуют пероксид водорода и озон. При фотовозбуждении озона светом протекает реакция:



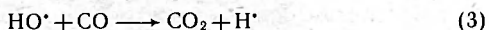
ν — частота, соответствующая длине волны $\lambda < 200$ нм. Примерно 1 % образующегося атомного кислорода реаги-

* На практике для характеристики кислотности часто используют рН, который определяют как десятичный логарифм обратной концентрации ионов H^+ . Например, при концентрации $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л рН составляет 5 — т. е. чем выше рН, тем меньше кислотность среды.

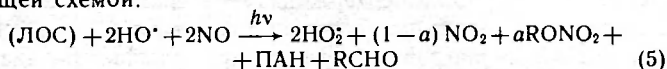
рует с парами воды, образуя гидроксильный радикал:



Радикалы $\text{HO}_2^\bullet$ образуются по двум последовательным реакциям с участием оксида углерода:



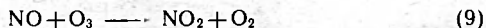
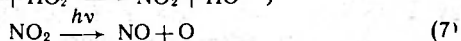
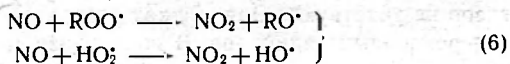
При наличии в атмосфере летучих органических соединений гидроксильные радикалы активно взаимодействуют с ними, образуя пероксидные радикалы $\text{ROO}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$, при этом с участием оксида азота параллельно могут протекать фотохимические реакции. Общий химизм описывается следующей схемой:



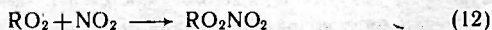
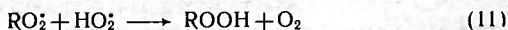
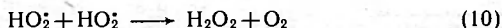
где RONO_2 — органические нитраты; RCHO — альдегиды; $a < 1$.

Генерация свободных радикалов не исчерпывается реакциями (1) и (2), большое количество их образуется при фотолизе оксидов азота, фотохимическом окислении альдегидов, фоторазложении ПАН и в реакциях озона с олефинами. При газофазном фотохимическом цепном окислении углеводородов получают альдегиды, кетоны и органические кислоты. В результате газофазных реакций образуются кислотные продукты — азотная и серная кислоты.

В трансформации летучих органических соединений и генерации окислителей ключевую роль играют оксиды азота. Приведенные ниже реакции иллюстрируют как образование, так и расход окислителя (в данном случае — озона):

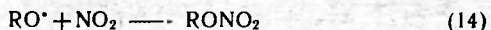
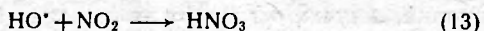


Образование окислителей, активных в жидкой фазе (в основном H_2O_2), происходит по реакциям:



В результате газофазных реакций образуются и алкоксид-

ные радикалы RO^* , которые вместе с HO^* вступают в реакцию с диоксидом азота:



Время жизни свободных радикалов очень мало — обычно несколько минут, их локальные концентрации определяются количеством реагентов и уровнем солнечной радиации; на большие расстояния они не переносятся. Этим они отличаются от пероксида водорода и органических пероксидов, продолжительность жизни которых в летний период колеблется от нескольких часов до 2 суток. Они могут переноситься с массами воздуха на достаточно дальнее расстояние. Общее время жизни пероксидов обусловлено фотохимическим и термическим распадом, поэтому зимой соединения могут сохраняться 5—10 дней. Концентрация пероксида водорода в воздухе зависит от влажности и скорости выпадения осадков, поскольку он хорошо растворим в воде.

Время жизни органических пероксинитратов в приповерхностном слое атмосферы составляет несколько часов, в тропосфере — несколько месяцев. Эти соединения могут переноситься на большие расстояния; они являются «резервуаром» для оксида азота и свободных радикалов. Для большинства указанных промежуточных соединений важен уровень освещенности, поэтому концентрация их резко изменяется как в течение дня, так и в дневное и ночное время. В тропосфере озон накапливается в результате миграции из стратосферы, где сконцентрировано более 90 % всего атмосферного озона, и образования в поверхностном слое из природных и антропогенных источников. Природные источники могут генерировать до 10—40 б. д. озона *. Однако в промышленных зонах, где много выбросов CO , CH_4 , летучих органических соединений и оксидов азота, фотохимические реакции следует считать основным генератором O_3 .

Анализ содержания озона в атмосфере крупных городов отчетливо показывает связь между скоростью его образования и освещенностью — утром не создается высокая концентрация оксида азота, а в середине дня концентрация озона пропорциональна концентрации оксидов азота. Зимой даже при высокой концентрации NO_2 в силу слабой освеще-

* Здесь и далее приняты размерности:

м. д. = млн^{-1} (10^{-6})

б. д. = млрд^{-1} (10^{-9})

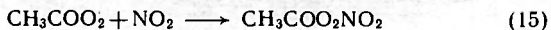
ценности скорость образования озона невелика. На скорость генерации озона в большой степени влияет содержание СО, метана, летучих органических соединений.

В крупных городах период интенсивного движения автомобилей приходится на 6—8 ч утра, при этом концентрации углеводородов, диоксида азота и альдегидов, например, в Лос-Анджелесе в 8 ч утра составляют соответственно 0,4, 0,2 и 0,1 м.д., а концентрация озона невелика — 200 б.д., однако в 12 ч дня на фоне резкого уменьшения концентрации диоксида азота концентрация озона возрастает до 0,25 м.д. При этом достижению максимальной концентрации озона предшествует максимальное содержание альдегидов (с интервалом в 1,5—2 ч).

Вследствие высокой реакционной способности гидроксильного радикала стационарная концентрация радикалов очень низкая $(0,5—7) \cdot 10^6/\text{см}^3$. Концентрации загрязнений, особенно озона, неудовлетворительно согласуются с расчетными, полученными с использованием математических моделей. Большинство исследователей связывает такие расхождения с повышенной концентрацией летучих органических соединений в приповерхностном слое и невысокой скоростью вертикального массопереноса воздуха.

При прогнозировании концентраций кислот, в первую очередь серной, необходимо учитывать процессы образования пероксида водорода, который растворяется в воде и участвует в последующих реакциях жидкофазного окисления. Установлена интересная закономерность — высокие концентрации диоксида азота препятствуют накоплению больших количеств пероксида водорода. В этом случае основными продуктами атмосферных реакций являются органические нитраты и карбонилы, которые в последующих реакциях с радикалом $\text{HO}^\bullet$ дают азотную кислоту. Пероксид водорода образуется преимущественно при высоких концентрациях в атмосфере СО, метана и летучих органических соединений. В воздухе концентрация пероксида (газообразного) обычно не превышает 4—8 б.д. Содержание пероксида водорода и озона в течение года существенно изменяется (рис. 4). Максимальное поглощение газообразного пероксида водорода облаками происходит на высоте 2—3 км над поверхностью Земли.

Предшественником пероксиацетилнитрата является ацилпероксидный радикал:



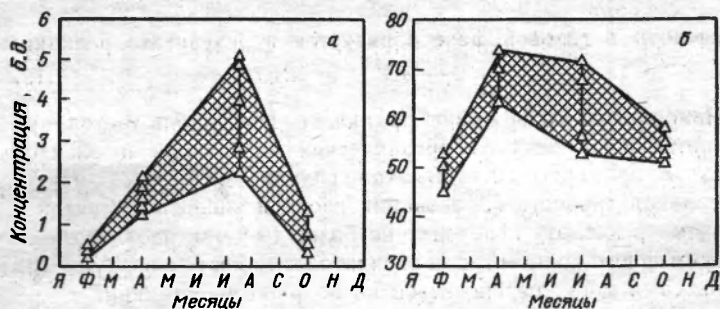
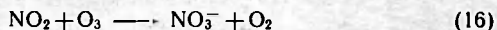


Рис. 4. Динамика изменения концентрации в течение года:

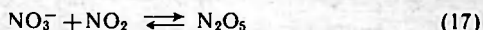
а — газообразного пероксида водорода; б — озона (интервал концентраций для одного отбора соответствует высоте 1500—2500 м)

ПАН — сильный лакриматор. Впервые его отрицательное действие было обнаружено при анализе фотохимического смога, активным компонентом которого он является. В природе найдены и другие подобные соединения, например пероксипропилнитрат (ППН). Однако его содержание обычно не превышает 5 % от концентрации ПАН.

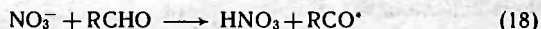
Ночью в атмосферных процессах важную роль играет нитрат-ион NO_3^- . Он образуется по следующей реакции:



Стационарная концентрация его определяется равновесным процессом образования N_2O_5 :



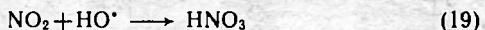
Нитрат-ион довольно активен и взаимодействует с С—Н-связями альдегидов и ароматических соединений фенольного типа с образованием азотной кислоты:



Кроме того, нитрат-ион присоединяется к С=С-связям олефинов. Реакция (16) очень важна с точки зрения чистоты воздушных бассейнов — именно в результате этой реакции в ночное время в городах резко снижается концентрация озона. Однако в лесных массивах концентрация озона остается высокой и ночью.

Как предшественники кислотных дождей наиболее важны азотная и серная кислоты. В большинстве выбросов из антропогенных источников первичным продуктом является оксид азота, который, реагируя с озоном и радикалами $\text{HO}^\bullet$, переходит в диоксид. Днем основное количество азотной

кислоты в газовой фазе образуется в результате реакции:

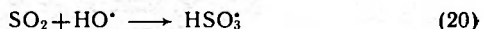


Наибольшее содержание радикалов $\text{HO}^\bullet$ наблюдается при соотношении летучих органических соединений и оксидов азота примерно 10:1. В этом случае достигается максимальная скорость образования азотной кислоты. В дневное время в кислоту переходит не более 10 % оксидов азота от суммарного количества, и оксиды азота вместе с воздушными массами могут переноситься на большие расстояния.

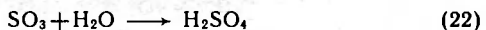
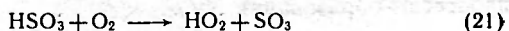
Гидроксильные радикалы способны реагировать с аэрозольными частицами, при этом их концентрация понижается, вследствие чего более чем в два раза может снижаться скорость накопления азотной кислоты. Последняя в дневное и ночное время неодинакова, причем это различие наиболее сильно проявляется в летний и зимний периоды.

Летом скорость превращения оксидов азота в азотную кислоту в дневное время мало отличается от скорости в ночное время, а в зимний период ночью скорость образования кислоты в 10 раз выше, чем днем. Этим объясняются также изменения в сезонном выпадении нитрат-аниона с осадками.

Газообразная серная кислота образуется из диоксида серы также с участием гидроксильного радикала:



Радикал HSO_3 превращается в серную кислоту по реакциям:



В соответствии с этими реакциями скорость образования серной кислоты возрастает пропорционально концентрации диоксида. Абсолютная же скорость конверсии диоксида серы невелика и в дневное время составляет 0,5 %/ч. Вместе с массами воздуха диоксид серы может переноситься на большие расстояния. Экспериментами и наблюдениями установлено существенное различие (примерно в 10 раз) в скоростях образования серной кислоты в летнее и зимнее время. В ходе газозофазных окислительных реакций кроме азотной и серной кислот образуются и органические кислоты — преимущественно муравьиная и уксусная. В их образовании участвуют в основном летучие органические соединения, олефины и оксиды азота. В кислоты трансформируется примерно 5—10 % олефинов. Установлена корреляция между содержанием NO_2 и органических кислот как в городских, так и в сельских местностях.

По существу, скорость химических превращений веществ, загрязняющих воздух, в совокупности с метеорологическими условиями и определяет интенсивность выпадения продуктов окисления в зоне антропогенных источников. При выбросе дымов металлургическим заводом недалеко от г. Сизтла (США) общая площадь выпадения сульфатов составляет 600 км^2 , шлейф осадков распространяется по направлению ветра на десятки километров. Особенно высокие концентрации наблюдаются на первых 25 км, с дождем выпадает в среднем $0,022 \text{ кг}$ сульфатов на 1 га , суммарное их количество не превышает $1,7 \%$ от общего выброса диоксида серы. Остальная часть адсорбируется на кронах деревьев и на поверхности почвы, а также переносится с массами воздуха.

Для оценки степени распространения выбросов от антропогенных источников в январе 1986 г. с самолетов на расстоянии более 200 км от северо-восточного побережья США и высоте $5,5 \text{ км}$ были проведены массовые заборы проб воздуха. Концентрация озона в тропосфере составляла $30\text{--}40 \text{ б.д.}$, в облачном слое она была значительно выше — до 70 б.д. Концентрация озона уменьшается над водным пространством. Анализ показал, что $25\text{--}30 \%$ SO_2 и $15\text{--}25 \%$ NO_2 переносится ветрами от промышленных зон на расстояние более 200 км .

ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

Формирование кислотного дождя зависит от скорости поглощения примесей аэрозольными частицами, обусловленной размерами и химической природой частиц. Аэрозольные частицы можно разделить на три группы:

мелкие — размером не более $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ (они образуются при конденсации и последующих реакциях газообразных предшественников);

средние $(0,2\text{--}2) \cdot 10^{-3} \text{ мм}$;

крупные — размером выше $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ (их обычно называют частицами механического типа).

Для формирования кислотных дождей принципиально важны средние аэрозольные частицы, состоящие в основном из твердых сульфатов и нитратов. Крупные частицы, переносимые массами воздуха, представляют собой мелкодисперсную сажу, копоть и продукты неполного сгорания топлива. Часто в аэрозолях происходит агломерация отдельных частиц, описываемая кинетическими законами, аналогичными закону действующих масс для химических реакций. Совокупность

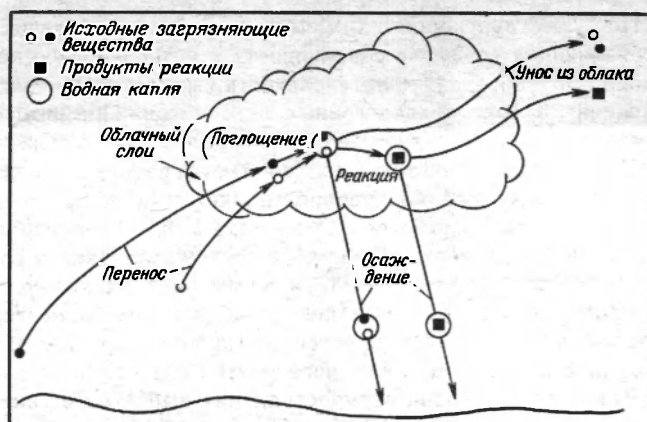


Рис. 5. Схема процессов с участием облачного слоя

процессов поглощения газообразных выбросов облачным слоем показана на рис. 5. Поведение аэрозоля в воздушном потоке определяется коэффициентом диффузии и скоростью осаждения (табл. 5).

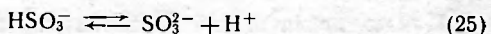
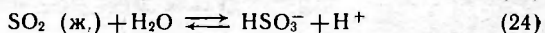
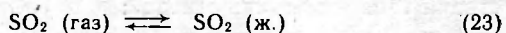
Частицы аэрозоля размером менее $0,1 \cdot 10^{-3}$ мм присоединяются к каплям жидкости в результате броуновского движения, а частицы размером $1 \cdot 10^{-3}$ мм — вследствие инерционного механического взаимодействия. Аэрозольные частицы гигроскопичны, поэтому пары воды быстро конденсируются в виде пленки на их поверхности, являясь ядром зарождения дождевой капли.

Диоксиды серы и азота, так же как и сульфаты и нитраты, поглощаются каплями влаги. Именно на этой стадии начинается сложный комплекс жидкофазных реакций. Диоксид серы хорошо растворяется в воде, растворимость состав-

Таблица 5. Динамические характеристики аэрозолей при 20°C

Размер (радиус) частиц, 10^{-3} мм	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Скорость осаждения, $\text{см}/\text{с}$
0,001	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
0,01	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
0,1	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
1	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
5	$2,38 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
10	$1,38 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 100$

ляет [в % (масс.)]: 13,34 (10 °C); 9,61 (20 °C); 5,25 (40 °C). При переходе из газовой фазы в жидкую диоксид может существовать в растворенной форме, а также взаимодействовать с водой с образованием бисульфит- и сульфит-анионов:



В кислотных дождях и туманах сера присутствует как в виде четырехвалентных соединений, так и в виде шестивалентных. Растворимость SO_2 сильно зависит от pH водяных капель и наличия органических комплексобразующих агентов (например, формальдегида), которые снижают скорость жидкофазного окисления S^{4+} и S^{6+} .

Соединения шестивалентной серы (в основном сульфат-анион) образуются при окислении четырехвалентных соединений. Летом примерно 55—70 % растворенного диоксида серы переходит в сульфат-анион вследствие окислительных реакций. Эти процессы наблюдаются, однако, как правило, зимой, общее выпадение сульфатов с осадками составляет только 30—35 % по сравнению с их выпадением летом.

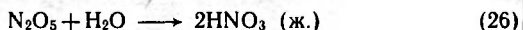
Кислотность дождя зависит от окисления растворенного в воде диоксида серы в серную кислоту, при этом следует учитывать, что в некоторых регионах до 75 % кислоты может быть нейтрализовано аммиаком с образованием сульфата аммония.

Экспериментальный материал по модельному окислению водных растворов SO_2 различными окислителями (кислородом, озоном, пероксидом водорода, диоксидом азота) позволяет достаточно надежно оценить скорость атмосферных окислительных реакций. Например, в отсутствие катализаторов практически не происходит окисления молекулярным кислородом, а в присутствии каталитических количеств металлов переменной валентности (0,5 мкг/л Fe^{3+} или 0,02 мкг/л Mn^{2+}) в капле тумана более $1/3$ растворенного диоксида серы быстро переходит в серную кислоту.

В отличие от диоксида серы, окислительные реакции растворенного в водной среде диоксида азота мало влияют на общий баланс нитрат-анионов. В дневное время при протекании фотохимических реакций с образованием радикала $\text{HO}^\bullet$ образование азотной кислоты в облаке может происходить по реакции (13). Со скоростью, на порядок меньшей, происходит аналогичная реакция радикалов $\text{HO}^\bullet$

с диоксидом серы, и поэтому она не вносит большого вклада в суммарную скорость образования сульфат-аниона.

Возможно образование азотной кислоты по реакции с озоном с участием NO_2 (реакции 16, 17). Затем следует стадия взаимодействия с водой:



Циклы превращений химических соединений (кислых газов, аэрозолей) сопровождаются круговоротом воды; их совокупностью определяется содержание конечных продуктов в осадках. В качестве примера на рис. 6 показана трансформация диоксида серы.

Твердые частицы загрязняющих веществ могут выпадать на поверхность не только с дождем, но и в виде сухих осадков. Интенсивность сухих осадков гораздо меньше, чем мокрых, однако, в отличие от периодически выпадающих дождей, сухие осадки наблюдаются постоянно. Скорость выпадения сухих осадков (v_D) непосредственно связана с концентрациями химических соединений (C_A) в воздухе и скоростью воздушного потока F :

$$v_D = F/C_A$$

На величину F существенно влияет турбулентность потока, тип земной поверхности (луга, лес) и свойства кроны деревьев.

При оценке величины v_D легче всего учесть седиментационное осаждение крупных частиц, скорость выпадения которых определяется их диаметром и массой. Они оседают с постоянной скоростью, практически не зависящей от F . Для газов и мелких частиц принципиальное значение имеют

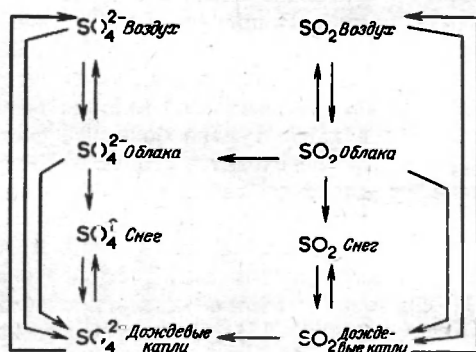


Рис. 6. Схема трансформации диоксида серы в атмосфере

Таблица 6. Кислотные компоненты в газовой фазе и сухих осадках

Компоненты	Газ	Мелкодисперсные частицы	Крупные частицы
Серосодержащие	SO ₂	SO ₄ ²⁻ *	SO ₄ ²⁻ **
Азотсодержащие	HNO ₃ NH ₃ NO _x	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ *	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ **
Окислители	O ₃ H ₂ O ₂		
Углеродсодержащие	Летучие органические соединения	Органические кислоты	Графитоподобные материалы
Следы металлов	—	**	*
Продукты коррозии	—	**	*
Материалы океанического происхождения	—	NaCl **	NaCl *

* Содержится основное количество компонента.

** Содержится меньшее количество компонента.

характер воздушных потоков и свойства поверхности, с которой они взаимодействуют. Например, строительные материалы (бетон, кирпич, известняк), а также металлические конструкции сорбируют кислотные частицы благодаря наличию на их поверхности микропор, трещин, тонких пленок влаги и т. п.

Распределение кислотных компонентов в частицах сухих осадков основных типов приведено в табл. 6.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ И СОПУТСТВУЮЩИХ ГАЗОВ

Диоксид серы. Диоксид серы — наиболее распространенное загрязняющее вещество антропогенного происхождения; он в первую очередь участвует в формировании кислотных дождей. Немаловажную роль играют и сульфатные аэрозоли. Поскольку образование серной кислоты из газообразного диоксида серы происходит с участием радикалов HO^{*} при протекании фотохимических реакций, то скорость образования кислот зависит от времени суток и времени года.

В летний период скорость превращения не очень велика — 50 % атмосферного выброса диоксида серы переходит в кислоту за 180 ч. Поэтому при небольшой скорости ветра (до 1 м/с) диоксид серы, прежде чем полностью превратиться в сульфат-анион, может распространяться с массами

воздуха на большие расстояния. Особенно велика концентрация диоксида серы в районах, где расположены крупные тепловые станции и металлургические заводы. Здесь в течение суток возможно несколько выбросов дымов, в результате чего содержание диоксида серы в атмосфере может повышаться в 10 раз и более по сравнению с обычным уровнем.

Рассеивание дымов наиболее интенсивно в дневное время, ночью интенсивность их рассеивания уменьшается, в результате чего возможны высокие концентрации диоксида серы, сохраняющиеся и в последующие дни. Наблюдения показывают, что, например, в США в промышленных зонах в течение недели наблюдаются 3—5 периодов интенсивной задымленности с повышением концентрации диоксида серы от 5—10 до 60—80 б.д., продолжительность их может меняться от нескольких часов до суток.

Оксиды азота (оксид и диоксид азота). Основное количество оксидов азота антропогенного происхождения выделяется в виде оксида и значительно меньшая часть — в виде диоксида. Оксид азота достаточно быстро окисляется до диоксида. Выше рассмотрен ряд реакций с участием диоксида азота, основным продуктом которых является газообразная азотная кислота.

В летний период при интенсивном солнечном облучении скорость превращения диоксида азота в кислоту весьма велика — 50 % диоксида переходит в кислоту в течение 12—14 ч. Вследствие высокой растворимости в воде (облака, дождь) и сорбции на увлажненных поверхностях азотная кислота быстро выпадает на поверхность.

Содержание оксидов азота в промышленных и сельскохозяйственных регионах неодинаково. В городах США среднегодовая концентрация составляет 17—31 б.д., в сельскохозяйственных районах она гораздо ниже — 6—9 б.д. Однако данные не показательны, так как часто концентрация оксидов азота превышает 300 б.д. и в течение года наблюдаются периоды со среднесуточной концентрацией выше 100 б.д.

В городах наиболее высокие концентрации оксидов азота наблюдаются утром до начала фотохимических процессов. Главный источник их — автотранспорт и отопительные системы. В результате применяемых природоохранных мероприятий, направленных на снижение концентрации вредных выбросов, концентрации оксидов азота, в отличие от диоксида серы (среднегодовые концентрации которого, например, в ряде регионов США за последние 10 лет уменьшились на 30—40 %) существенно не снизились.

Озон. Озон — один из наиболее опасных компонентов, загрязняющих воздух, который активно вовлекается в окислительные процессы и является сильным фитотоксином. В нижнем атмосферном слое озон образуется в фотохимических процессах с участием диоксида азота и летучих органических соединений. Поэтому наиболее высокие концентрации озона наблюдаются в промышленных районах, а также в высокогорных областях с интенсивной солнечной радиацией.

При повышенной освещенности и большой концентрации оксидов азота и углеводородов в воздухе концентрация озона может быть более 200 б. д. В отдельных случаях эпизоды с повышенной концентрацией озона могут продолжаться несколько дней. Это отрицательно отражается на здоровье населения, к тому же при этом одновременно сильно возрастает и концентрация сульфатных аэрозолей. Можно отметить еще две характерные особенности озона — в городах ночью концентрация его снижается (обычно до 30—40 б.д.), в то время как в высокогорных областях она практически не меняется в течение суток. Кроме того, зимой концентрация озона значительно ниже, чем летом (обычно 30—40 б.д.). Максимальные концентрации озона в промышленных районах США в 1,5—1,7 раза выше, чем в сельскохозяйственных.

Многолетние наблюдения, проведенные в разных странах, свидетельствуют о постоянстве концентрации озона в атмосфере. Так, в США в последние 10 лет среднегодовая концентрация озона в дневное время была практически неизменной — на уровне 120—140 б.д. Снижение концентрации озона — важная экономическая проблема, так как ее уменьшение позволило бы значительно сократить потери сельскохозяйственной продукции.

Пероксид водорода. Пероксид водорода — основной окислитель диоксида серы в жидкой фазе. Наименьшая концентрация его (0,6—0,8 б.д.) наблюдается у поверхности почвы. На высоте 3000 м она значительно выше (до 3 б.д.). Отмечены различия в концентрации пероксида водорода в теплом и холодном фронте облачного слоя — соответственно 2 и 0,9 б.д. На высоте более 3000 м концентрация его практически не меняется. Атмосферная концентрация пероксида водорода, равная 1 б.д., достаточна для создания высокой концентрации в жидкой фазе, что обеспечивает высокую скорость окислительных реакций. Исследования в горных условиях (1,5 км над уровнем моря) показали, что

летом концентрация пероксида достигает 1 б.д., а зимой она снижается на порядок. В ряде случаев концентрация пероксида водорода ночью на 10—15 % выше, чем днем.

Ниже приведены усредненные концентрации основных загрязняющих веществ (в б.д.), составляющие в промышленных, сельскохозяйственных и отдаленных районах соответственно: диоксид серы 6—12, 5—10 и 4; оксиды азота 35—65, 3—25 и 3; озон 20—65, 35—50 и 20—50.

СОСТАВ КИСЛОТНОГО ДОЖДЯ

При анализе состава кислотного дождя основное внимание обращается на содержание катионов водорода (H^+), определяющих его кислотность (pH), а также анионов — сульфата (SO_4^{2-}), нитрата (NO_3^-), хлорида (Cl^-), фосфата (PO_4^{3-}), катионов — аммония (NH_4^+), натрия (Na^+), калия (K^+), кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}). Для суммарной характеристики растворенных ионов иногда используют электропроводность.

Кислотные дожди в первую очередь действуют на листву; при этом важным показателем является pH дождя или тумана (например, уже при pH 2 растения подвергаются значительным повреждениям). В случае действия кислотных дождей на почвенную систему важнее общее количество выпавших осадков, которое способствует закислению почвы, усиливает коррозию и выветривание материалов, определяют скорость ионообменных процессов.

В настоящее время во всех развитых странах функционируют разветвленные системы мониторинга мокрых осадков. В США и Канаде создана единая сеть наблюдений за осадками, в сферу постоянного наблюдения не входит только 6 % территории. Используя данные по территории США и Канады (1987 г.), можно реально представить распределение различных компонентов в мокрых осадках и их годовое выпадение. Минимальное суммарное выпадение катионов и анионов с осадками наблюдается в районе Миссисипи и в Северной Каролине, максимальное (за исключением H^+) — в штате Огайо, западной части Пенсильвании и в штате Нью-Йорк. Наиболее кислые дожди (pH менее 4,2) также наблюдались в Огайо, Пенсильвании, Нью-Йорке. Минимальный pH (наиболее кислый дождь) составил 4,16. В большинстве областей годовое выпадение катиона H^+ составляет 0,6 кг/га, однако вследствие неравномерного распределения общего количества осадков в пяти регионах этот показатель

более 0,7 кг/га, в Западной Вирджинии он максимален (1 кг/га).

Для защиты растений, а также прогнозирования почвенного режима особенно важно знать количество выпадающих сульфат- и нитрат-анионов, поскольку их можно рассматривать как дополнительно вносимые в почву питательные вещества. В осадках концентрация сульфат-анионов колеблется в пределах 3,0—4,2 мг/л, а годовое выпадение этих анионов составляет 40—47 кг/га. Концентрация нитрат-аниона в осадках мало отличается от концентрации сульфатов — в среднем концентрация их 2—3 мг/л, годовое количество составляет 20—30 кг/га. Наиболее высокий уровень (более 30 кг/га) ежегодно выпадающих нитратов характерен для провинции Онтарио и отдельных районов штата Нью-Йорк. Для растений важно поступление в почву и катиона аммония. Обычно его концентрация составляет 0,8 мг/л, а годовое количество — 5—8,7 кг/га. Концентрация Ca^{2+} составляет, как правило, 0,4—0,6 мг/л, а годовое количество — 4—10 кг/га, в некоторых зонах (например, в Онтарио) годовое количество гораздо выше — до 54 кг/га.

Для ионов всех типов наблюдаются и сезонные изменения.

Сравнительные данные о концентрациях ионов в дождях, их годовое выпадение на различных по степени урбанизации

Таблица 7. Кислотность, ионный состав дождей и среднегодовое выпадение ионов на поверхность

Зона	Число мест наблюдения	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	pH
Концентрация, мг/л							
I	2	0,063 (155 %)	3,53 (179 %)	1,64 (140 %)	0,28 (158 %)	0,27 (284 %)	4,20
II	2	0,051 (125 %)	2,53 (128 %)	1,43 (121 %)	0,25 (144 %)	0,12 (124 %)	4,29
III	4	0,040	1,97	1,18	0,18	0,09	4,39
Количество выпадающих дождей, кг/га							
I	2	0,77 (162 %)	43,27 (191 %)	19,22 (140 %)	2,59 (150 %)	3,25 (306 %)	
II	2	0,53 (112 %)	33,34 (147 %)	18,97 (138 %)	2,72 (158 %)	1,41 (133 %)	
III	4	0,47	22,69	13,70	1,72	1,06	

Примечание. I — промышленные, II — близко к ним расположенные, III — сельскохозяйственные; в скобках приведены данные в процентах к сельскохозяйственным зонам.

Таблица 8. Концентрация катионов H^+ и сульфат-аниона (SO_4^{2-}) в дождях и их выпадение в различных зонах

Зона	Число мест наблюдения	Зима	Весна	Лето	Осень
Концентрации H^+, мкг/л					
I	2	58,07 (222 %)	56,58 (153 %)	86,76 (115 %)	44,90 (129 %)
II	2	34,58 (132 %)	43,94 (119 %)	84,06 (111 %)	42,24 (122 %)
III	4	26,11	36,93	75,53	34,68
Количество выпадающих дождей, кг/га					
I	2	0,15 (269 %)	0,23 (158 %)	0,28 (151 %)	0,12 (141 %)
II	2	0,10 (177 %)	0,21 (144 %)	0,25 (137 %)	0,11 (126 %)
III	4	0,06	0,15	0,19	0,09
Концентрации SO_4^{2-}, мг/л					
I	2	3,53 (282 %)	3,38 (191 %)	4,37 (121 %)	2,37 (142 %)
II	2	1,66 (132 %)	2,11 (119 %)	4,03 (111 %)	2,03 (122 %)
III	4	1,25	1,77	3,63	1,66
Количество выпадающих дождей, кг/га					
I	2	7,18 (234 %)	11,16 (153 %)	13,42 (160 %)	5,83 (143 %)
II	2	4,70 (153 %)	10,13 (139 %)	12,17 (145 %)	5,21 (128 %)
III	4	3,07	7,28	8,36	4,08

Примечание. См. примечание к табл. 7.

территориях штата Нью-Йорк, а также сезонное распределение осадков приведены в табл. 7 и 8.

Наиболее сильные сезонные колебания наблюдаются для катиона аммония. Это связано с интенсивным распадом и биотрансформацией азотсодержащих удобрений в летний период. Аммиак, выделяющийся в этих процессах, нейтрализует в атмосфере серную кислоту, при этом образуется сульфат аммония, который вследствие высокой гигроскопичности быстро растворяется в водяных каплях. Летом в некоторых зонах выпадение катиона аммония может быть более 2 кг/га, зимой — 0,5 кг/га. Количество выпадающего Ca^{2+} также варьируется в широких пределах, особенно

сильные изменения возможны летом в связи с выветриванием минералов из группы карбонатов.

Приведенные данные относятся в основном к материковой части суши, при наличии больших океанических пространств состав дождей может сильно меняться. В первую очередь это касается солей, поступающих из морской воды. В табл. 9 приведены сравнительные данные о составе дождей во время ростового сезона для различных областей.

Состав дождей для одной и той же зоны изменяется в зависимости от высоты над уровнем моря. Как показали исследования, проведенные на территории Национального парка в Северной Каролине (США), содержание ионов в осадках на высоте 1800 м летом в 1,5—1,9 раза ниже, чем в осадках у подножия гор; зимой это различие еще более существенно — в 1,6—3,2 раза ниже. Отношение концентраций анионов $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ практически постоянно на разных уровнях, однако кислотность дождей и отношение $(\text{H}^+)/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ возрастают с увеличением высоты над поверхностью Земли.

При выбросах в атмосферу промышленных дымов в воздушном пространстве накапливается большое количество соединений металлов, в основном Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, V, Cd, P, As и Se. Частично они сорбированы на поверхности графитных частиц (копоть, сажа), во влажной атмосфере переходят в дождевые капли и выпадают с осадками. При использовании для отопления угля содержание арсенидов и селенидов в кислотных дождях пропорционально концент-

Таблица 9. Кислотность и состав дождей (в мкг·экв/л) для различных регионов мира

Кислотность, катионы, анионы	Катерин (Австралия)	Покер Флэт, (Аляска)	Остров Амстердам (Индийский океан)	Кейп Пойнт (ЮАР)	Северо-восток США
pH	4,72	4,95	5,08	5,24	4,2—4,6
H^+	19,1	11,3	8,4	5,8	25—50
Ca^{2+}	2,1	1,4	11,4	19,9	4—8
Mg^{2+}	1,7	0,5	56,4	66,3	2—3
K^+	1,2	0,5	5,6	7,5	0,4—0,8
Na^+	4,9	0,9	253	286	2—8
NH_4^+	3,4	2,7	2,4	8,2	8—16
NO_3^-	4,5	2,4	1,6	3,9	15—30
Cl^-	8,5	3,0	298	340	4—8
SO_4^{2-}	4,2	9,1	35,1	36,6	35—65
HCOO^-	11,0	4,3	2,8	2,2	—
CH_3COO^-	4,6	1,2	1,1	0,5	—

рациям основных кислотных компонентов (H^+ , NO_3^- и особенно SO_4^{2-}). В последние годы создаются региональные программы по контролю за содержанием этих соединений в атмосфере.

КИСЛОТНЫЕ ТУМАНЫ И ОБЛАКА

Наибольшее внимание анализу туманов уделяется в тех регионах, где они наблюдаются не менее 60—80 дней в году, а также в высокогорных областях, где 4—5 мес. в году леса находятся в облачном слое или в туманах. При анализе облачного слоя важно наблюдать за изменением концентраций компонентов в одном и том же облаке и в его определенной точке, поэтому широко практикуются циклические заборы проб с самолетов.

Состав туманов исследован наиболее полно в Калифорнии, как на материковой части, так и на побережье (табл. 10). Химический состав тумана непосредственно определяется количеством аэрозолей и кислотных газов в атмосфере

Таблица 10. Кислотность и ионный состав туманов (в мкмоль/л) в разных районах Калифорнии (США)

Районы	pH	H^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	CH_2O
Пасадена *						
декабрь	2,92—	14—	1290—	481—	1220—	103—
	4,85	1200	2380	944	3250	117
январь	2,25	5625	4968	5060	12 000	—
Леннокс **						
декабрь	2,55—	1100	1610	463	2210	—
	5,78					
январь	3,63	237	464	63	362	—
Аплэнд *						
май	2,22—	1320—	2330—	2760—	4240—	203—
	2,88	6310	6312	4890	10660	287
Корона дель Мар **						
декабрь	2,16	6920	2860	645	7900	—
Визалия ***						
декабрь	5,51—	0,1	1080	132	341	53
	7,23					
Баттонвил ***						
декабрь	5,01—	5,6	1076	380	522	144
	6,79					
Чучупата ****						
среднегодовое	4,97	10,7	12,2	9,3	18,9	

* В городе; ** на побережье; *** в материковой негородской зоне; **** выпадение с дождем (для сравнения), кг/га.

в период, предшествующий его образованию. При большом предварительном задымлении в образующемся тумане содержится значительное количество катионов водорода, сульфатов, нитратов и органических соединений, в основном формиатов и ацетатов. Кислотность тумана снижается при наличии в атмосфере аммиака или карбонатной пыли. При загазованности атмосферы выбросами от городского автотранспорта и дымами от топок в аэрозолях присутствуют металлы переменной валентности, которые катализируют жидкофазное окисление диоксида серы в серную кислоту и сульфаты. В дневное время протекают фотохимические реакции и часть оксидов азота переходит в азотную кислоту, которая растворяется в воде.

Максимальные концентрации ионов и растворенных газов наблюдаются в периоды образования и рассеивания тумана. Рекордное содержание вредных компонентов выявлено в городском тумане — в Ньюпорте (штат Калифорния) рН достигает 1,68. Концентрация сульфатов и нитратов в туманах на восточном побережье США примерно такая же, как и в Калифорнии.

По составу и характеру протекающих химических реакций облака близки к туманам, однако абсолютное количество ионов в облаках намного ниже. Это связано с тем, что туманы образуются в приповерхностном слое воздуха, который более загрязнен, а в облачном слое загрязненные массы смешиваются с гораздо более чистыми воздушными потоками. Концентрация водяных капель в облаках выше, чем в туманах, что также снижает концентрацию примесей. Состав облаков в некоторых районах США приведен в табл. II.

Возникает вопрос: существует ли определенный коэффициент для пересчета концентрации компонентов в облаке и в выпадающем дожде? В каждом конкретном случае этот коэффициент различен. Однако, как правило, концентрация в осадках намного ниже, чем в облаке. Было зарегистрировано максимальное различие в 5 раз.

Представляют интерес процессы конденсации влаги и осаждения компонентов кислотных дождей на кронах деревьев. Для бальзамической сосны скорость выпадения влаги при контакте с хвоей составляет 0,1—0,3 л/(м²·ч). Скорость таких процессов зависит от типа кроны, продолжительности контакта и концентрации компонентов в тумане или облаке. Для хвойных пород скорость конденсации возрастает при наличии ветра, укрупнении частиц (капель) тумана и более

Таблица 11. Кислотность и ионный состав (мкмоль/л) слоистых облаков (водная фаза)

Районы	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O ₂
Сан Маркос * (Калифорния)						
август	4,49	32,1	97	27,5	74	—
Лонг-Айленд (Нью-Йорк)						
сентябрь	4,34—5,82	101,1	13,8	54,5	25,8	51,7
Бирмингем (Алабама)						
ноябрь	3,78—6,43	19,7	58,5	45,7	97,1	6,6
г. Вайтфейс-Маунт ** (Нью-Йорк)						
среднегодовое	1,85—6,52	100	77	102	101	51
То же	4,37	42,4	13,9	20,9	21,5	—
(состав дождей для сравнения)						

* Облака, близкие к поверхности; ** облака высокогорья.

высокой концентрации воды в облаке. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в высокогорных лесах, в равнинной же части и на побережьях туманы редко сопровождаются ветрами, и скорость выпадения воды на поверхности листвы и хвои ниже. Для бальзамической высокогорной сосны более 50 % влаги и более 80 % SO₄²⁻ поступает именно таким способом.

Количество ионов (в кг/га), поступающих в результате выпадения сухих и мокрых осадков и вследствие обмена ионами между кроной и почвой в лесах скального дуба по сезонам, приведено ниже:

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Ca ²⁺
Весна — лето				
Мокрые осадки	22,9	9,2	0,2	3,2
Сухие осадки	9,7	4,0	3,5	7,9
Ионный обмен	15,5	—0,8	9,8	5,6
Сухие/(сухие+мокрые), %	30	30	95	71
Осень — зима				
Мокрые осадки	16,1	5,4	0,2	1,9
Сухие осадки	2,0	3,9	1,2	2,7
Ионный обмен	2,3	—0,9	1,4	1,6
Сухие/(сухие+мокрые), %	11	42	89	58

К сожалению, экспериментальных данных о скорости выпадения сухих осадков недостаточно. Поэтому особую ценность представляют результаты точного измерения соотношения количества ионов в мокрых и сухих осадках.

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И ЛЕСА

Проблема сохранения лесных богатств связана с проблемой выживания человечества. Леса обеспечивают человечество возобновляемыми ресурсами (древесиной, бумагой, строительными материалами), поддерживают водные режимы и сохраняют фауну, являются местом отдыха населения. Поэтому в большинстве стран проблема сохранения и развития лесных массивов решается на государственном уровне.

Первые сведения о повреждении лесов относятся еще к 1880 г., когда в районе металлургических заводов в США (Онтарио) произошла массовая гибель вековых лесов. С 1900 г. наблюдается гибель дубов в Германии и Франции, с 1920 г. — гибель виргинской сосны на юго-востоке США. В 1940 г. отмечена гибель бука и березы в США и Канаде, в 1950 г. — горной сосны Веймутова в США (Скалистые горы) и одноцветной пихты в центральной Европе. С 1970 г. ухудшается состояние лесов в высокогорьях центральной Европы, наблюдаются массовая гибель сосны обыкновенной в ФРГ, ГДР и СССР с 1980 г. — массовые повреждения приморской сосны на западном побережье Франции.

Как считают специалисты, в ФРГ гибель лесов произошла на 7,6 % площадей, т. е. каждое тринадцатое дерево повреждено или погибло. При такой скорости гибели лесов более 30 % массивов может исчезнуть уже в начале следующего столетия. Одна из основных причин гибели лесов — выпадение кислотных дождей.

У нас в стране более 600 тыс. га лесных массивов, расположенных в зоне выброса вредных веществ промышленными предприятиями, находится в состоянии полного или частичного усыхания.

Гибель лесных массивов связана главным образом с антропогенными источниками. Вредными веществами являются диоксиды серы и азота, озон, а также пероксид водорода. Механизм действия этих веществ неодинаков, поскольку леса расположены в разных климатических зонах, имеют различный состав, произрастают на разных почвах.

Большой вред лесам наносят выбросы предприятий цветной металлургии. Так, выбросы Норильского медно-никелевого комбината, Братского алюминиевого завода, Баймакского медеплавильного завода (Южный Урал) угнетают лесную растительность в радиусе до 150 км.

На Южном берегу Крыма погибает сосняк. Наиболее вероятная причина — кислотные дожди.

Между тем, до сих пор нет даже научно обоснованных нормативов допустимого воздействия на лесные массивы выбросов из антропогенных источников, которыми могли бы руководствоваться как проектировщики и производственники, так и работники природоохранительных органов.

ТИПЫ ЛЕСОВ

Лесные плантации — наиболее продуктивные лесные массивы. Они дают древесины с единицы площади в 2—2,5 раза больше, чем некультуренные равнинные леса; мало отличаются от сельскохозяйственных угодий — их обрабатывают средствами защиты, удобряют, вырубают в строгом соответствии с природным циклом развития. На эти леса незначительно влияет закисление почв в результате выпадения кислотных дождей. Однако они подвержены воздействию кислотных дождей через хвою или листву. При этом большое значение имеет их географическое расположение (так, в прибрежных и в высокогорных районах главным фактором повреждений могут быть туманы).

Окультуренные леса характеризуются средней продуктивностью. Они частично восполняются за счет новых посадок, их обрабатывают средствами против вредителей, защищают от пожаров, прореживают и известкуют.

Некультуренные равнинные леса во многих странах занимают большую территорию. Они располагаются на территориях национальных парков, водоохранных зон, заказников, лесоводческих хозяйств. Их окультуривают только в небольшой степени (в основном для защиты от пожаров).

Высокогорные леса потенциально менее подвержены загрязнению воздуха из антропогенных источников. Однако для них характерен ряд особенностей: укороченный ростовой сезон и интенсивное действие природных климатических стрессов (заморозки, кратковременные засухи, ветры). Кислотность дождей здесь выше, чем на равнинах, возрастает суммарное выпадение на почву катионов H^+ , облака и туманы облегчают проникновение озона в хвою и листву. Только для этих лесов характерно действие высоких концентраций пероксида водорода. Почвы здесь бедные, плодородный слой тонкий. Повышенное содержание выпадающих с кислыми дождями нитратов обеспечивает дополнительное питание, однако одновременно приводит к отрицательному

Таблица 12. Структура лесных массивов в США
(площадь, млн. га)

Деревья	Равнинные леса			Высокогорные леса	Всего
	лесные плантации	окультуренные	неокультуренные		
Ель обыкновенная	1	2	6	0,1	9,1
Желтая сосна	4	9	29	0	42
Другие хвойные породы	7	20	30	2	59
Лиственные леса	1	6	53	0	60
Итого	13	37	118	2	170

Таблица 13. Потенциальная повреждаемость лесов от воздушных загрязнений

Лесные массивы	% по площади в США	Повреждение хвой и листвы газами	Воздействие через почву	Влияние облаков на листву
Лесные плантации	8	+	—	—
Окультуренные	22	+	+	—
Равнинные неокультуренные	69	+	+	—
Высокогорные	1	+	+	+

эффекту — нарушению процессов обмена вследствие позднего опадания листвы или более быстрого развития молодых побегов (в неустойчивый по температурам весенний период). Применительно к центральной Европе и США к высокогорным относят леса, которые находятся на высоте 1000—1500 м над уровнем моря. Характеристика лесных массивов в США и их подверженность действию антропогенных загрязнений приведены в табл. 12 и 13.

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПОРОДЫ ДЕРЕВЬЕВ

Гибель хвойных лесов в национальном парке Сан-Бернардино (Калифорния), где произрастают желтая сосна, сосна Лямберта, горная сосна Веймутова, ладанный кедр, калифорнийский бархатный дуб, обусловлена высокими концентрациями озона, оксидов азота, пероксида водорода и продуктов окисления летучих органических соединений, которые обра-

зуются в районе Лос-Анджелеса в результате интенсивного городского движения и из других антропогенных источников и переносятся в лесные массивы ветром с Тихого океана.

С августа по сентябрь среднесуточная концентрация озона составляет 80—110 б.д. с максимумами 190—250 б.д. при средней продолжительности таких эпизодов 2 ч. При этом наблюдается интересное явление. В отличие от городов в лесном массиве концентрация озона в ночное время практически не уменьшается (80 б.д.). В городах в ночное время в результате реакций озона с оксидами азота и летучими органическими соединениями концентрация обычно снижается весьма значительно (не выше 60 б.д.).

Симптомы болезни леса стали появляться у сосны с конца 50-х годов — времени возникновения фотохимического смога в Калифорнии. Замедление роста хвойных пород в довольно отдаленных от Лос-Анджелеса зонах (в Секвойе и Королевском каньоне Национального парка) началось с 1965 г. Среднесуточная концентрация озона составила 60—85 б.д. с максимумами до 160 б.д. Для выяснения роли озона в гибели деревьев в 1962 г. были проведены полевые испытания. Молодые ели помещали в полиэтиленовые мешки и в течение 9—18 сут. ежедневно обрабатывали 9 ч озоном (500 б.д.). В результате этого у них появились симптомы, характерные для поврежденного леса, — усыхание вершин деревьев (основной признак), хлороз и мозаичная пятнистость хвои, опадание иголок.

У деревьев, обработанных озоном, замедляется скорость радиального роста, хвоя после первичного повреждения становится доступна вредителям. Вследствие ужесточения контроля за экологической чистотой в регионе в последние годы уровень озона не возрастает. Однако при существующих концентрациях озона доля желтой сосны, составляющая 86 % всех деревьев, по прогнозу к началу следующего столетия снизится до 14 %. В лучшем случае она будет заменена более устойчивыми видами (кедр и другие хвойные породы).

Горная сосна Веймутова. Эта сосна распространена весьма широко. В США она произрастает на востоке (в районе Больших озер, Аппалачах), на юго-востоке Канады. Устойчивость отдельных генотипов этой сосны к антропогенным загрязнениям различна. Еще в начале XX в. было отмечено, что она подвергается как действию диоксида серы, так и действию озона. Физиологические нарушения наблюдаются даже при невысоких концентрациях (40—60 б.д.)

этих оксидов. Наиболее опасный период — июнь и июль. Повреждение хвои заметно при воздействии озона в концентрациях 50—100 б.д. (48 ч) или 100—250 б.д. (4—8 ч). Усыхание хвои начинается с появления серебристых крапинок вокруг устьиц, после чего возникают омертвевшие участки и усыхает острие. Действию озона подвержены все генотипы, инкремент уменьшения годового радиального роста для трех основных типов составляет (в %) 1,1; 1,2; 1,3. При концентрации озона 400 б.д. погибают наиболее устойчивые генотипы, в поврежденном лесу появляются тонкоствольные особи. В результате повреждения хвои замедляется фотосинтез.

Красная ель. Эта хвойная порода представляет интерес с точки зрения гибели лесов в высокогорных зонах. Заметное ухудшение состояния этих лесов было отмечено в начале 50-х годов, причем симптомы были особенно сильно выражены у елей, растущих на высоте 1000—1500 м над уровнем моря. Красная ель произрастает на востоке США, в северных Аппалачах, часто соседствует с бальзамической пихтой и пихтой Фрезера. Периодические наблюдения за лесами, где отмечена гибель красной ели, позволили установить механизм повреждений хвойных пород. В высокогорных зонах кроны деревьев находятся в облачном слое до 3000 ч/год, рН дождей равен 3,6. рН облаков, как правило, на 0,5 ед. ниже, чем дождей (т. е. они более кислые). В облаках отмечена высокая концентрация пероксида водорода (в среднем 1000 б.д. в летний период). Почвы, на которых произрастает красная ель, довольно бедные и содержат большое количество токсичных металлов.

У красной ели при действии кислых облаков в первую очередь повреждаются молодые побеги, внешне это проявляется в усыхании кроны от верхушки вниз и от наружной части веток внутрь. Этот процесс принципиально отличается от повреждений хвойных пород, произрастающих на равнинах: прежде всего повреждаются старые иглы и побеги, поэтому дефолиация идет снизу вверх и от внутренней части веток наружу. Наиболее интенсивно повреждаются ели, находящиеся в облаках в летний период более половины времени.

Предложены две довольно противоречивые гипотезы, объясняющие особенности повреждения красной ели в облачном слое. По одной гипотезе нарушение физиологии молодых игл обусловлено нарушением обмена веществ в результате избытка нитратов, вследствие чего увеличивается чувствительность к стрессам (морозу, ветру). В соответствии

с другой гипотезой нарушаются процессы питания в результате выщелачивания питательных веществ и замедляется фотосинтез.

Чтобы установить влияние структуры почвы на повреждаемость красной ели при постоянном уровне кислотности тумана (500—1000 ч/год, pH 3,25) и концентрации озона (≈ 80 б.д.), в сопоставимых условиях определяли органолептические показатели и инкременты годового радиального роста в зависимости от толщины почвенного слоя. Наименьшая скорость роста (0,9 мм/год) и повреждение хвои (хлороз, прогрессирующее опадание хвои, сокращение продолжительности развития новых побегов) отмечены на тонких слоях почвы (20—25 см на гранитной основе), при более значительной толщине почвенного слоя инкремент радиального роста составил 1,6 мм/год; на глубоких черноземных слоях изменений хвои не отмечено и скорость роста максимальна (2,5 мм/год). Исходя из изложенного, причинами повреждения красной ели можно считать истощение почв и нарушение обмена веществ под действием озона и кислого тумана.

Сахарный клен. Наиболее систематические исследования лиственных лесов проведены в США и Канаде на посадках сахарного клена. С начала 70-х годов наблюдаются прогрессирующие повреждения крон, которые проявляются в дефолиации, уменьшении площади листа, хлорозе, усыхании вершин деревьев, отслаивании коры. При этом резко падает продуктивность сокоотделения. Установлено, что из общей площади посадок в провинции Квебек (Канада) у 10 % деревьев полностью усохли вершины стволов, в 35 % — средние повреждения (11—25 % дефолиации), 4 % сильно повреждены (25—50 % дефолиации), 1 % — с дефолиацией более 50 %. Листья опадают максимально в конце лета, в результате чего снижается резервный запас углеводов и замедляется развитие в следующем году. Наиболее заметно это проявляется на бедных почвах. На больных деревьях интенсивно размножаются вредители: кленовый мотылек и гусеницы. Повреждения кленовых массивов обусловлены как влиянием озона и кислотных дождей на крону, так и изменениями в составе почвы. С 1977 г. на 75 % территории провинции Квебек, занятой кленовыми посадками, значительно уменьшилось содержание в почве ионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} как в верхнем горизонте (гумусовый слой), так и в нижнем.

Хвойные и лиственные леса в центральной Европе. Гибель лесов прогрессирует с 70-х годов по настоящее время.

В наибольшей степени повреждены леса ФРГ, где, в частности, отмечена массовая гибель белой пихты. У деревьев наблюдается хлороз, обесцвечивание и опадание хвои (в основном старой), отмирание веток (снизу вверх и от ствола к периферии), полное усыхание дерева. Общая площадь пораженных массивов хвойных лесов в 1983, 1984 и 1985 гг. составила соответственно 9,7, 17,3, 19,2 %. Одновременно появились симптомы повреждений буковых и дубовых лесов.

Повреждения отмечены не только у равнинных лесов, но и у высокогорных лесов Швейцарии, Австрии, Италии. Интенсивность поражений лесных массивов возросла также и в ГДР, особенно в областях, прилегающих к Чехословакии и Польше, где сконцентрировано большое число тепловых станций, работающих на угле.

Влияние различных компонентов атмосферы на лесные массивы подробно рассмотрено ниже.

Подавление фотосинтеза озоном. Отрицательное действие озона связано с его проникновением внутрь хвои или листьев в процессе дыхания растений. Весной и летом повышение концентрации озона совпадает с увеличением интенсивности газообмена в дневные часы, что приводит к нежелательным последствиям для деревьев. Зоны наиболее сильной поврежденности деревьев, как правило, совпадают с зонами повышенной концентрации озона.

Повреждаемость лесов озоном возрастает при высоких концентрациях его в лесных массивах в ночное время и высокой влажности, которая способствует раскрытию устьиц и более интенсивному проникновению озона внутрь листьев и игл. Поэтому высокогорные леса и леса на побережье легко повреждаются. Фотосинтез наиболее интенсивен в молодой хвое (1 год), к 2—3 годам скорость его сильно падает.

Существенные изменения наблюдались у черной австрийской и желтой сосны. Интенсивность фотосинтеза (в мг $\text{CO}_2/100$ игл/ч) для годовалых игл составляет соответственно 2,1 и 1,8; для трехлетних — 1,0 и 0,25. Для остальных хвойных деревьев (пихта, белая сосна) изменение интенсивности фотосинтеза не превышает 10—15 % за этот же период. Эти данные коррелируют с повреждаемостью лесов в Сан-Бернардино (гибель желтой сосны и устойчивость пихты). Поэтому для прогнозирования устойчивости хвойных пород к озону в качестве теста можно использовать скорость фотосинтеза.

Механизм действия озона следующий. Сначала он повреждает мезофильные клетки, вследствие чего нарушаются функции клеточных оболочек. В результате окисления белков, ненасыщенных жирных кислот и аминокислот повышается проницаемость клеточных мембран. Проникая в клетку, озон повреждает хлоропласты и ингибирует фотосинтез. Одновременно нарушается регуляция устьиц и меняется активность ферментов. В результате эволюции растения приспособились к функционированию при концентрациях озона 10—40 б.д. К действию озона наименее чувствительны сосна и дуб, наиболее — тополь (рис. 7). При воздействии озона в концентрациях 60 и 100 б.д. в течение 17 дней на тополь масса листвы уменьшается соответственно на 14 и 30 %. Исследованиями установлена различная устойчивость саженцев ели одного вида к действию озона. Отмечено также снижение роста корневой системы при больших концентрациях озона. При концентрации озона 40—60 б.д. скорость роста хвойных пород сильно снижается. Об этом свидетельствуют результаты двухлетних наблюдений при выращивании саженцев в камерах, где концентрация озона была снижена с помощью фильтров до 10—15 б.д.

Влияние кислотных дождей и туманов на листву и хвою. Обычно леса произрастают в районах с достаточно высоким количеством осадков (не менее 50 см в год). В США при

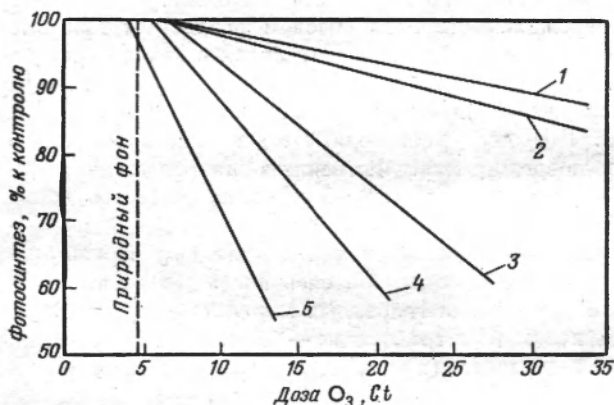


Рис. 7. Зависимость снижения интенсивности фотосинтеза от интегральных доз озона для различных пород деревьев:

1 — белая сосна; 2 — красный дуб; 3 — сахарный клен; 4 — гибридный тополь; 5 — соевые бобы (для сравнения); С — концентрация озона в атмосфере, м. д.; t — продолжительность экспозиции

поддержке Института энергетики (1984 г.) было тщательно исследовано действие кислотных дождей, в качестве объектов были выбраны саженцы тюльпанового дерева — лириодендрона тюльпанного, белый дуб и виргинская сосна. При этом использовали бедные почвы (песчаник с невысокой буферной способностью), т. е. чувствительные к закислению под действием кислотного дождя. В результате действия искусственных кислотных дождей (рН 3,5—5,6) в течение 30 мес. обнаружены изменения в катионном составе листа. В первые 24 мес. особенно быстро аккумулируется кальций.

Во время эксперимента отмечено также сильное обеднение почвы катионами. При рН 3 масса корневой системы снижается на 12 %. При рН 2—2,5 качество листвы и хвои внешне не изменяется, однако сильно сокращается скорость роста молодых побегов. Установлена высокая чувствительность саженцев ели к кислотным дождям. При рН 2 наблюдается общее увядание, хвоя усыхает и приобретает рыже-коричневый цвет сначала на остриях, а затем по всей длине иглы. У большинства хвойных и лиственных пород при рН 2,6 наблюдается повреждение клеток (лист, хвоя). В отдельных случаях отмечен положительный эффект действия кислотных дождей — уровень микоризных корневых инфекций снижен на 10—15 %.

Аналогичные изменения обнаружены и в случае кислотных туманов (облаков). Меняется ионный обмен, вымывание белка составляет 4—5 % при рН 2,3, замедляется скорость роста всех хвойных пород.

Действие пероксида водорода. Концентрация газообразного пероксида водорода в сухом чистом воздухе очень мала (не более 10 б.д.). Его концентрация сильно возрастает при повышении влажности, содержания летучих органических соединений и интенсивности солнечной радиации. Поскольку пероксид водорода хорошо растворим в воде, летом его концентрация в облаках может достигать 100—5000 б.д. (в среднем 500—1000 б.д.).

Пероксид водорода — фитотоксин; механизм его действия выяснен недостаточно, однако большинство исследователей считает его действие аналогичным действию озона (окисляются и повреждаются клеточные мембраны). При продолжительности облачного периода (2 ч/день) средняя концентрация пероксида водорода в горных массивах США меняется в пределах 1—2 м.д. Если учесть, что в период май — август кроны 50 % дней находятся в облачном слое,

то отрицательное воздействие пероксида водорода очевидно. Это полностью подтверждается опытами на обыкновенной сосне и красном буке, которые 6 недель подвергали действию тумана с концентрацией пероксида водорода 1—5 м.д. (3 ч/день). После этого определяли массу игл и листьев в пересчете на сухое вещество, структуру клеток и устьиц, площадь поверхности, состояние хлоропластов и содержание таннина. Оказалось, что молодые иглы наиболее чувствительны к действию пероксида водорода (что совпадает с симптомами повреждения высокогорных лесов), в них снижается интенсивность фотосинтеза.

Действие газообразных загрязнений. В районах тепловых станций и металлургических заводов даже при кратковременных (1—2 ч) выбросах дымовых газов концентрация диоксида серы становится высокой (500—5000 б.д.). Хлороз и потеря резистентности к влаге отмечаются при концентрации выше 180 б.д. (468 мкг/м³) в течение 8 ч или при 700 б.д. в течение 1 ч. В лесных массивах концентрация диоксида серы не превышает 20 б.д., но вблизи промышленных зон она может возрастать на порядок. Предел сопротивляемости деревьев большинства пород к диоксиду серы в период интенсивного роста составляет 100 б.д. или в среднем в весенне-летний период 50 б.д. Хлорозу наиболее подвержены старые иглы хвойных деревьев. Как показывают результаты исследования чувствительности 52 деревьев (900 б.д., 4 ч), наиболее повреждаемы виргинская сосна, желтая сосна, черная береза, платан, плакучая ива, ольха, белая акация. У более 40 % всех деревьев было поражено 4—5 % листьев и хвои. Наименее чувствительны бальзамическая сосна, горная сосна Веймутова, сосна обыкновенная, сосна Фрезера, американский шерлаховый дуб, красный и сахарный клен.

При совместном действии диоксида серы и озона наблюдается аддитивность отрицательных эффектов, что справедливо и для действия азота. Однако в присутствии диоксида азота уменьшается повреждающее действие озона.

Другие факторы, влияющие на состояние лесных массивов. В соответствии с одной из гипотез, объясняющей повреждение хвойных лесов в высокогорьях, вредные воздействия обусловлены главным образом повышенным выпадением нитрат-аниона с осадками. При чрезмерном усвоении нитрат-аниона листвой нарушается весенне-летний цикл развития и снижается устойчивость к заморозкам и ветрам. Такое действие может синергически усиливаться окислителями, в частности озоном. При излишнем поступлении

нитрат-аниона в листву возможны также нарушение естественной связи между кроной и корнем и ослабление защитных реакций деревьев.

Повреждаемость может быть ответной реакцией на увеличение выбросов в атмосферу вредных тяжелых металлов — свинца, кадмия, цинка. Их накопление на кронах и в поверхностном слое почвы приводит к токсикации деревьев. Это проявляется особенно интенсивно в промышленных зонах.

Сравнительные данные о выбросах в атмосферу вредных тяжелых металлов в промышленных зонах (северо-восточные штаты США) и экологически чистых (Гренландия) приведены ниже (в мг/м^2 в год).

	Cd	Pb	Zn
Промышленные районы	1,5	40	15
Экологически чистые регионы	0,006	0,06	0,2

Скорость роста хвойных пород и общая масса сильно уменьшаются при концентрации кадмия выше 100 б.д. в верхнем слое почвы толщиной 20 см. Повреждение деревьев возможно и под действием токсичных органических соединений (этилена, анилина), продуктов фотохимического окисления, окислительная способность которых (например, пероксиацилнитрата) на несколько порядков выше, чем у озона и у пероксида водорода, фторидов, образующихся при производстве алюминия, соединений аммония, выбрасываемых заводами и фермами. Однако в региональных масштабах повреждение лесов под действием этих веществ пренебрежимо мало по сравнению с повреждением лесов под действием основных атмосферных загрязнений.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОЧВЫ И АКТИВНОСТИ ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

В процессе деятельности корневой системы выделяются катионы H^+ , которые замещают находящиеся в почве катионы Ca, K, Mg, Na, усваиваемые деревьями. Кислотность почвы может сильно изменяться и в результате деятельности микроорганизмов. Большинство лесов произрастает в почве с pH 3,2—5,5. В таких почвах необходимым для деревьев катионы могут составлять до 60 %. Скорость протекания ионообменных процессов небольшая, буферная способность таких почв высокая, что обусловлено наличием гидроксидов железа и алюминия.

Отдельные деревья приспособились к особенностям

почв — хвойные (сосна) могут развиваться на кислых и бедных почвах, лиственные нуждаются в менее кислых и богатых питательными веществами почвах. Бедные почвы с низкой буферной способностью в процессе роста лесов быстро истощаются. В Швеции, где в последние 40 лет кислотность подзолистых почв практически не изменилась, установлена прямая зависимость между возрастом хвойных лесов и кислотностью гумусового слоя.

Сильное закисление лесных почв (на 1,5 ед. pH) за последние 100 лет отмечено в Великобритании.

Скорость закисления почв резко повышается в результате выщелачивания питательных веществ под действием кислых осадков и озона. Процесс сопровождается переводом нерастворимых соединений алюминия в растворимые, которые участвуют в замещении ионообменных центров.

В настоящее время доказана высокая токсичность алюминия для корневой системы. Алюминий — составной компонент глинистых почв; при средних значениях pH он находится в малорастворимых нетоксичных формах. При вытеснении его катионами H^+ или растворении гидроксидов корневые волоски сначала разрушаются, а затем отмирают. Особенно высока опасность гибели их при невысоком соотношении $Ca:Al$. При повреждении волосков возникает водный стресс, вследствие чего нарушается процесс питания. В результате измерения концентрации растворимых форм алюминия в закисляющихся лесных почвах ФРГ установлено, что чем выше содержание алюминия, тем интенсивнее уменьшается масса корневой системы и отмирают корневые волоски хвойных деревьев. Аналогичный эффект могут оказывать и соединения железа. Известно, что при повышении кислотности почвы на 1 ед. pH содержание растворимого железа увеличивается в 100 раз.

В почве содержатся различные микроорганизмы: бактерии, актиномицеты или лучистые грибки, грибы, вирусы и пр. Большинство из них перерабатывает лесную подстилку (гумусовый слой), улучшает структуру почвы, переводит органические соединения в усвояемые формы. С повышением кислотности почвы и образованием растворимых форм токсичных металлов активность микроорганизмов, особенно в переработке лесной подстилки, снижается.

Микоризная активность, основанная на симбиозе грибов и корневой системы и обеспечивающая процессы получения питательных веществ и защиту от болезней, может подавляться избытком соединений азота, в том числе нитрат-

анионом из осадков. Эта опасность особенно велика для высокогорных лесов с большим годовым количеством осадков.

Глава 4

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И УРОЖАЙНОСТЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур — важнейший социально-экономический фактор. Оно обеспечивается проведением селекционной работы, правильным выбором культур для конкретной климатической зоны, совершенствованием агротехнических приемов, использованием удобрений и средств защиты растений. Однако при этом продолжают играть большую роль состояние атмосферы и стрессы, обусловленные природными и климатическими условиями.

При определении потерь урожая в результате антропогенных загрязнений необходимо учитывать не только массу продукции, но и ее качество. Например, при воздействии озона на шпинат масса листа не уменьшается, но резко ухудшаются органолептические показатели. Мероприятия по снижению количества антропогенных загрязнений и детальное исследование влияния этих веществ на рост растений позволяют существенно повысить урожайность, либо при сохранении урожайности отказаться от многих дорогостоящих и экологически небезопасных агротехнических приемов.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ НА УРОЖАЙНОСТЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Суммарное воздействие атмосферных загрязнений на сельскохозяйственные культуры определяется как кислотными дождями, так и сухими осадками (аэрозолями кислотного характера, кислотными газами).

Кислотность дождей в различных сельскохозяйственных регионах неодинакова (табл. 14).

Основными компонентами кислотных дождей, которые определяют их физико-химические свойства и регулируют рост растений, являются катион водорода H^+ , бикарбонат-анион HCO_3^- , катионы металлов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , катион аммония NH_4^+ , анионы (сульфат — SO_4^{2-} , нитрат — NO_3^- , хлорид — Cl^-).

Таблица 14. Усредненные концентрации и суммарное выпадение кислотных осадков в основных сельскохозяйственных регионах США за период 1983—1987 гг. (в среднем за год)

Регион	рН дождей		Концентрация, мг/л		Выпадение, кг/га			Площадь посевов, 10 ⁶ га
	средний	интервал	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	
Северо-восток (север)	4,33	2,98—6,31	2,25	1,20	0,22	10,3	5,50	1,4
Северо-восток (центральная часть)	4,11	3,55—7,14	3,82	1,79	0,37	18,5	9,8	11,0
Великие озера	4,88	3,71—7,17	1,91	1,33	0,09	8,6	6,0	35,1
Зерновой пояс	4,34	3,37—7,10	3,15	1,66	0,21	12,8	6,7	79,2
Аппалачи	4,33	3,02—7,15	2,6	1,26	0,37	19,7	9,5	19,3
Юго-восток	4,44	3,75—7,42	2,06	1,03	0,26	13,4	6,7	13,1
Дельта Миссисипи	4,77	3,71—7,01	1,34	0,93	0,15	11,1	7,7	18,9
Северные равнины	5,10	4,27—7,77	1,41	1,32	0,04	6,0	5,5	71,8
Южные равнины	5,06	4,00—7,75	1,25	0,82	0,08	6,0	4,1	26,9
Среднее значение	4,70	—	2,17	1,34	0,15	10,4	6,4	276,6

Преобладают катион водорода, сульфат- и нитрат-анионы. Упрощенно под кислотностью дождя можно понимать концентрации растворенных в нем серной и азотной кислот. Их соотношение в отдельных регионах неодинаково. Например, в восточных штатах США серная кислота составляет 75 % всех кислотных компонентов, а в западных штатах в дождях содержится более 50 % азотной кислоты.

На локальном уровне кислотность дождя часто зависит от конкретных антропогенных источников (крупных электростанций, котельных, металлургических заводов). Эпизодические выбросы из этих источников могут быстро понижать рН осадков. Наблюдаются сезонные колебания: концентрации H⁺ и SO₄²⁻ максимальны в летний период, концентрация аниона NO₃⁻ незначительно меняется в течение года.

Влияние кислотного дождя определяется не только его кислотностью и катионным составом, но и его продолжительностью, а также температурой воздуха. При исследовании влияния рН дождя на посевы необходимо учитывать, что действие кислоты редко приводит к быстрым изменениям их качества, и для получения достоверных результатов

необходимо систематически определять снижение урожайности.

Диоксид серы. Диоксид серы — один из основных компонентов воздушных загрязнений. Содержание его в атмосфере неравномерно (рис. 8). Для контроля концентрации диоксида серы в зонах, где расположены металлургические заводы, были проведены измерения в долине р. Огайо в 1984—1985 гг. Для этого на расстоянии 7—30 км от основной зоны выбросов (металлургические заводы, тепловые станции) было установлено 11 станций непрерывного контроля. Средняя продолжительность высоких концентраций диоксида серы (более 267 мкг/м^3 , или 100 б.д.) составила 1—2 ч с периодичностью 1100—1700 ч. Интенсивность загрязнения воздуха изменялась с удалением от источника выбросов: на расстоянии 12 км продолжительность периода с высокой концентрацией (более 100 б.д.) составила 50—65 ч, на расстоянии 20 км — менее 50 ч. По данным Агентства по охране окружающей среды, в основных сельскохозяйственных районах США усредненная среднегодовая концентрация диоксида серы (результаты трехлетних наблюдений) составила $5\text{—}20 \text{ мкг/м}^3$. В трех сельскохозяйственных районах штатов Теннесси, Кентукки и Вирджиния в последние три года в период роста растений наблюдалось постоянное соотношение $\text{O}_3:\text{SO}_2=20:1$. В районах, удаленных от промышленных зон, уровень концентрации диоксида серы в течение года редко превышал 3 мкг/м^3 .

Оксиды азота. В крупных городах утром в связи с интенсивностью транспортного движения и невысоким уровнем фотохимических реакций наблюдаются максимальные кон-

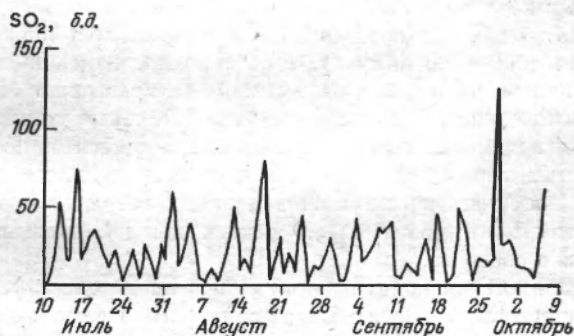


Рис. 8. График изменения среднесуточных концентраций диоксида серы в ростовой сезон сельскохозяйственных культур

центрации оксидов азота. Это возможно и в близлежащих сельскохозяйственных территориях. Обычно наблюдается одновременное повышение концентраций оксидов азота и серы в соотношении (3—15):1. После полудня вследствие накопления в воздухе озона концентрация оксидов азота уменьшается. В непромышленных зонах концентрация оксидов азота значительно ниже (1—10 мкг/м^3), чем в крупных промышленных городах (100—900 мкг/м^3). Максимально наблюдаемые концентрации могут быть в 10—30 раз выше, чем в сельскохозяйственных зонах. В эксперименте по контролю чистоты воздушного бассейна в долине р. Огайо (США) на расстоянии 7 км от зоны выбросов среднесуточные концентрации оксидов азота менялись в пределах 77—115 мкг/м^3 (40—60 б.д.); отмечены отдельные эпизоды (продолжительностью не более 5 ч), когда концентрации превышали 115 мкг/м^3 . В сельскохозяйственных зонах, удаленных от крупных городов и промышленных производств, в ростовой сезон концентрация оксидов азота выше 40 мкг/м^3 (21 б.д.) маловероятна.

Озон. В большинстве областей США максимальные концентрации озона в течение 1100—1800 ч наблюдаются весной и летом. Воздушными потоками озон в заметных количествах может переноситься из промышленных зон в сельскохозяйственные регионы. По итогам пятилетних наблюдений, средняя семичасовая концентрация озона по всем территориям США составила в течение дня 50 б.д., а колебания в отдельных районах от 40 до 60 б.д. В основных зерновых районах США концентрация озона достигала 41—49 б.д.

Наиболее высокие концентрации озона наблюдаются в США в котловине Лос-Анджелеса (248—588 мкг/м^3 , или 150—300 б.д.) и в промышленных штатах восточного побережья (200—300 мкг/м^3). Как правило, изменение концентрации озона в различные сезоны не превышает 35 б.д. В сельскохозяйственных районах максимальные концентрации озона наблюдаются в зоне, простирающейся от востока Скалистых гор через центральные районы и далее вдоль побережья Атлантического океана от Делавера до Бостона. При этом зона максимально кислых дождей оказывается несколько севернее.

Максимальная концентрация сильнейшего окислителя — пероксиацетилнитрата (ПАН), являющегося фитотоксином, отмечена на юге США в штате Калифорния (центральная часть). Это соединение вызывает повреждения листьев

и травяного покрова. Вероятнее всего, что в большинстве регионов США ПАН не образуется в достаточно больших концентрациях и не влияет на урожайность.

ОЦЕНКА ВРЕДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

При выявлении факторов, снижающих урожайность, исследовании механизма повреждающего действия и разработке способов их устранения применяли методы скрининга: испытания проводили по типу «воздействие — ответ». Метод скрининга позволяет выбирать культуры, наиболее устойчивые к действию неблагоприятных факторов. При скрининге обычно используют кратковременные воздействия высоких концентраций индивидуальных химических веществ или их смесей. Важно, чтобы результат воздействия можно было достаточно быстро оценить, например путем визуального органолептического обследования состояния листы, побегов, корневой системы. Часто скрининг представляет собой начальную стадию долговременных систематических исследований. Скрининг позволяет выявить генотипы растений, наименее чувствительные к вредным воздействиям загрязнений. Этой же цели служат и эксперименты по генетической устойчивости, но они весьма дороги; кроме того, требуется более сложное техническое оснащение, чем для скрининга.

При проведении экспериментов по типу «воздействие — ответ» можно получить эмпирические закономерности, связывающие урожайность с кислотностью дождей и составом атмосферы, а также оценить экономический ущерб от действия на растения индивидуальных веществ или их композиций. При этом проводят эксперименты как в условиях камеры, так и полевые. При исследовании механизма действия отдельных веществ получают количественную информацию о физиологии растений, например об изменениях в процессе фотосинтеза, дыхания, скорости биохимических реакций (активность ферментов), морфологических изменениях.

На основании полученных данных разрабатывают рекомендации по защите растений в различные периоды их развития (например, цветение, созревание), а также устанавливают прямые и косвенные взаимодействия различных факторов (например, связь скорости роста растения и концентрации атмосферных загрязнений с развитием микроорганизмов и составом почвы).

Для исследования влияния искусственных кислотных дождей на растения чаще всего используют теплицы с по-

Таблица 15. Типичный состав природных и искусственных дождей, мг/л

Район	pH	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
Природные дожди										
Канзас	4,97	0,011	1,53	1,37	0,18	0,42	0,05	0,04	0,12	0,39
Северная Дакота	5,26	0,005	1,34	1,16	0,15	0,30	0,08	0,08	0,17	0,47
Иллинойс	4,32	0,047	2,79	1,61	0,15	0,27	0,04	0,02	0,08	0,36
Огайо	4,16	0,069	3,59	1,77	0,20	0,20	0,04	0,03	0,07	0,29
	5,6	0,00025	1,11	0,46	0,11	0,17	0,03	0,03	0,17	0,26
Искусственные дожди										
	5,0	0,010	1,48	0,61	0,11	0,17	0,03	0,03	0,17	0,26
	3,4	0,398	15,24	6,44	0,11	0,17	0,03	0,03	0,17	0,26

движной крышей. В них не попадают естественные осадки, и можно выращивать растения в соответствии с климатическими условиями разных зон. При распылении воды (искусственного дождя) через жиклеры контролируют интенсивность полива и размер капель. Кислотность изменяют в пределах, соответствующих средней кислотности природных дождей. В экспериментах применяют деионизованную воду, в которую добавлены кислоты и соли. Данные о составе ряда природных и искусственных дождей представлены в табл. 15.

При выращивании растений в теплицах и непосредственно в открытом грунте имеются определенные различия, поэтому проводят также испытания в цилиндрических камерах со съемным верхом диаметром 2—3 м; каркас этих камер обтянут прозрачной пластиковой пленкой. Во всех экспериментах продолжительность орошения составляет 1—2 ч.

Эффективность действия кислотных дождей не зависит от освещенности и времени суток.

Цилиндрические камеры со съемным верхом широко применяют для регулируемой подачи газов (озона, оксидов серы и азота). В случае моделирования высоких пиковых концентраций диоксида серы задымляют открытые посевы.

Результаты испытаний обрабатывают статистическими методами; полученные данные сопоставляют с контрольными.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ АНТРОПОГЕННОЙ ПРИРОДЫ

Возможны как отрицательные, так и положительные воздействия этих веществ на растения.

При правильной агротехнической обработке, когда в почве

поддерживается оптимальная кислотность и содержится достаточное количество питательных веществ, отрицательные последствия возникают вследствие взаимодействия дождя с листвой.

При обработке почвы дождями с рН 3,2—5,6 в бобовых культурах, например, изменений не происходит, однако при совместном действии дождей с рН 3,2 на почву и побеги значительно уменьшалась масса побегов и корней. Многочисленными экспериментами с различными сортами редиса установлено, что при рН дождя 5,0—3,4 наблюдалось незначительное (5—10 %) повышение урожайности, однако при уменьшении рН дождя до 3,4—2,5 урожайность резко снижалась (до 50—60 %).

В США проведены долговременные испытания шести гибридных сортов кукурузы, которые занимают в США площадь 29,6 млн. га. При рН дождей 5,6—3,0 урожайность оставалась постоянной (10 000—15 000 кг/га), снижение урожайности при рН 3,0 наблюдалось только для одного сорта — В73×М017. Влияние кислотности дождей на продуктивность исследовано также для девяти сортов сои. Указанные сорта широко районированы в США и занимают посевную площадь 26,7 млн. га. В интервале рН 5,6—2,7 урожайность оставалась постоянной или снижалась незначительно (5—10 %).

Однако наблюдалось интересное явление — урожайность 50 % испытанных сортов снижалась на 10—12 % при промежуточной кислотности (рН 4—4,5) и возрастала при более высокой кислотности (рН 3,0). Изменения урожайности овса, картофеля, бобов при рН 2,4—4,6 не наблюдалось. При рН 2 ухудшаются органолептические показатели листа в посевах табака, у пшеницы при рН 3,3—4,0 наблюдается уменьшение массы стеблей, при рН 2,3 отмечено неожиданное увеличение скорости роста.

Особенно сильно отрицательное действие кислотного дождя может проявляться в период начального роста растений. Исследовано влияние искусственного кислотного дождя (рН 2,6—5,6) на прорастание и последующее развитие (в течение 30 дней) люцерны, ячменя, капусты, кукурузы, огурцов и сои. При рН 3,4—4,6 не наблюдалось изменений массы корневой системы, обработка искусственным дождем при этих рН люцерны, капусты и сои приводила к росту биомассы. Однако при рН 2,6 по сравнению с рН 5,6 наблюдалось снижение урожайности всех культур. При высокой кислотности (рН 2,75) уменьшается скорость роста побегов

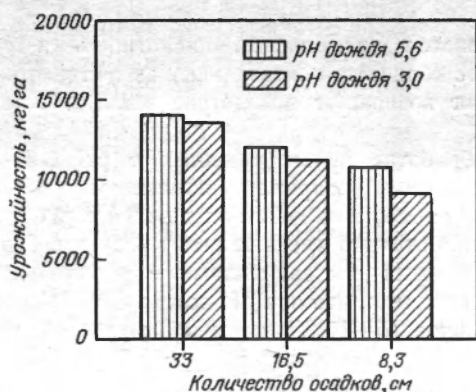


Рис. 9. Зависимость урожайности кукурузы (гибрид В73×МО 17, США) от кислотности и количества осадков

на виноградниках, в то же время снижение рН с 4,5 до 3,5 (т. е. возрастание кислотности) способствует повышению урожайности плодовых, в частности апельсиновых деревьев. При обработке трав искусственными дождями отрицательных последствий не наблюдалось вплоть до рН 1,8.

Многие результаты проведенных экспериментов внешне противоречивы, но они становятся понятными при детальном рассмотрении физиологии растений. Во-первых, чувствительность растений к кислотности дождей в значительной степени определяется генотипом. Например, снижение урожайности ряда гибридов кукурузы, за исключением гибрида В73×М017, было незначительным. Поэтому этот гибрид использовали в дополнительных испытаниях влияния кислотности в условиях водного стресса (рис. 9). При рН 3,0 и 5,6 различия в урожайности объясняются уменьшением общего количества осадков. Для сои сорта Вильямс получены данные о влиянии кислотности дождей на обмен веществ. При рН 3 возрастает как нитрогеназная активность, так и скорость восстановления нитрат-аниона в побегах. При этом сухая масса стручков не изменяется, что свидетельствует о наличии у растений защитного механизма.

Представляют интерес данные о скорости нейтрализации катионов H^+ на поверхности листа. В экспериментах использовали бобы, кресс-салат, латтук, горчицу и виноград. Скорость нейтрализации катионов H^+ для указанных культур различается очень сильно; она определяется физико-химическими характеристиками, в первую очередь смачиваемостью

листа. Экспериментами, посвященными воздействию кислого тумана ($\text{pH } 3,2-2,0$; $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=2:1$), установлено, что скорость обмена катионов H^+ на катионы металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) характеризует меру повреждающего воздействия кислотного дождя на растения. Следствием этого может быть хлороз листьев, особенно в том случае, если поверхности гидрофильные (легко смачиваемые).

Кислотность выпадающих осадков может влиять и на скорость фотосинтеза, что наиболее наглядно проявляется у редиса. Эксперименты по скорости поглощения CO_2 (как мера эффективности фотосинтеза) показали, что при этом уменьшается содержание углеводов, а действие кислотных дождей носит «автокаталитический» характер — уменьшение содержания углеводов приводит к снижению скорости роста ботвы, в результате чего снижается суммарная скорость фотосинтеза. В то же время резервный запас углеводов очень важен — он позволяет растению самостоятельно устранять повреждения и компенсировать снижение урожайности.

Важное значение имеет не только суммарная кислотность, но и химический состав кислотного дождя. Так, при одной и той же кислотности ($\text{pH } 3$) при повышенном содержании азотной кислоты (соотношение $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=2:2$ и $1:3$) снижение урожайности редиса возрастает. Бобовые культуры при воздействии на них смеси азотной и серной кислот ($\text{pH } 3,2$) развиваются медленнее, чем при воздействии только серной кислоты. Однако этот эффект не проявляется в том случае, если растения испытывают дефицит азота.

Стресс под действием диоксида серы и озона сопровождается выделением листьями этилена. Однако при обработке искусственными дождями ($\text{pH } 5,6-2,8$, 1 ч/день, в течение 3 суток) редиса, картофеля и сои не удалось обнаружить газообразный этилен. Положительный эффект достигается при внесении с дождями питательных веществ — сульфатов и нитратов, отрицательный эффект обусловлен закислением почв. Для обеспечения высокой урожайности в ростовой сезон в среднем требуется серы 10—40 кг/га, азота гораздо больше (298 кг/га — для кукурузы и 153 кг/га — для пшеницы). В США в штате Миссисипи в среднем за год выпало серы 7—10 кг/га ($20-30 \text{ кг/га } \text{SO}_4^{2-}$) и на востоке США около 3 кг/га, азота — 4—8 кг/га (10—20 кг/га NO_3^- и 0,15—0,35 кг/га NH_4^+) в зоне Миссисипи и 3—7 кг/га в восточных районах (по данным 1983—1987 гг.). Степень усвое-

Таблица 16. Потребность различных культур в азоте и сере и поступление этих элементов в растения, кг/га

Культура	Процент удобре- мых пло- щадей	Азот			Сера	
		потреб- ность	поступ- ление с удобре- ниями	поступ- ление с осадками (NO_3^-)	потреб- ность	поступ- ление с осадками (SO_4^{2-})
Кукуруза	96	298	153	1,5	37	3,8
Пшеница	72	153	67	1,3	23	3,0
Соя	20	363	20	1,6	28	4,2
Хлопок	68	201	91	1,3	34	2,7

мости этих элементов листовой может быть выше, чем при внесении удобрений в почву (табл. 16).

Повышение кислотности почвы вследствие выпадения кислотных дождей может существенно влиять на некультуренные пастбища и луга. При правильных агротехнических приемах кислотность поддерживается на оптимальном уровне. Закисление почвы в результате деятельности корневой системы и азотфиксирующих бактерий на порядок больше, чем при поступлении ионов H^+ с осадками за весь ростовой сезон. В то же время на бедных песчаных почвах почвенная биота функционирует оптимально при pH 4,2. pH верхнего слоя толщиной 5 см бедных почв, закисленных в течение двух сезонов, может достигнуть 3,2—3,5. Поэтому в большинстве случаев необходимо известковать почвы. При повышении кислотности почвы для некоторых культур (смеси тимopheевка — красный клевер) скорость усвоения нитратов и сульфатов возрастает.

Зависимости роста и созревания сельскохозяйственных культур от кислотности осадков свидетельствуют о взаимосвязи физиологии растений, развития почвенных микроорганизмов и климатических факторов.

Заслуживает особого рассмотрения вопрос о том, как повышение кислотности осадков влияет на развитие болезнетворных микробов и вредителей. При этом также важен и тип культуры. Например, в результате действия кислотных дождей на листьях люцерны появляется коричневая пятнистость без заметного снижения биомассы. Кислотный дождь с pH 3 вызывает активное развитие гнили на листьях кукурузы. Однако при такой же кислотности дождя снижается активность микробов, вызывающих гниль и увядание листьев сои. При вымывании кислотными дождями питатель-

ных веществ с поверхности листьев повышается их поедаемость различными вредителями. Кислотные дожди с рН 4,2—2,8 не оказывают отрицательного действия на развитие кукурузного мотылька и совки. Важен и такой вопрос, как влияют кислотные дожди на эффективность действия пестицидов с повышением кислотности. При этом изменяется скорость попадания пестицидов внутрь листьев и может резко снижаться продолжительность его удерживания на поверхности. Например, при выпадении кислотных дождей с рН 2,8 резко уменьшается продолжительность удерживания на ботве картофеля двух тестированных фунгицидов из пяти.

Исходя из изложенного, можно сделать вывод о полифункциональном характере кислотных дождей. В некоторых случаях они могут оказывать положительный эффект. Очевидно, что необходим количественный учет всех компонентов кислотных дождей, влияющих на урожайность и качество продукции, а также на сложные процессы функционирования почвенной биоты.

Ниже рассмотрен механизм действия газообразных загрязнений. В зависимости от доз, получаемых растениями, диоксид серы может оказывать как положительное, так и отрицательное действие. При малых концентрациях он является дополнительным источником питания, при высоких — резко ухудшается обмен веществ и возможна быстрая гибель растений. Это обусловлено преимущественно изменением количества углеводов — при малых дозах диоксида серы оно увеличивается, а при повышенной концентрации диоксида — уменьшается. Устойчивость растений к диоксиду серы определяется двумя факторами — активностью устьиц листа и скоростью адсорбции диоксида серы на поверхности, а также способностью переводить токсичный сульфит в неактивный сульфат (как это наблюдается у бобовых).

Диоксид серы препятствует развитию у растений грибковых заболеваний, однако механизм действия опосредованный. Степень воздействия диоксида серы определяется стрессами — при резких колебаниях температуры повышается чувствительность растений, при водном стрессе возрастает сопротивляемость растений к высоким одноразовым концентрациям и снижается устойчивость к продолжительным невысоким концентрациям диоксида серы. Повышенная концентрация диоксида углерода также защищает растения. Для выяснения действия диоксида серы на растения необходимо учитывать, что длительные воздействия невысоких концентраций (менее 260 мкг/м³) они переносят хуже,

чем те же интегральные количества, но при меньшей продолжительности воздействия. Важна и периодичность изменения концентраций диоксида, выделяемого антропогенными источниками.

Результаты испытаний приведены в табл. 17.

Одноразовые высокие концентрации применяют для моделирования кратковременных (не более 4 ч) выбросов дымов в зоне металлургических предприятий. Снижение урожайности соевых бобов наблюдается при концентрации 1000 б.д. (2620 мкг/м³). В большинстве сельскохозяйственных регионов США концентрация диоксида серы в ростовой сезон не превышает 26 мкг/м³ (10 б.д.). В районе металлургических заводов Чикаго среднесуточная концентрация диоксида составляет 31 б.д., а максимальная одночасовая не превышает 175 б.д. Поэтому вне двадцатикилометровых зон от тепловых станций и металлургических заводов нельзя ожидать сильного действия диоксида серы. В этой зоне из сельскохозяйственных культур в первую очередь страдают салат и шпинат.

Оксиды азота более токсичны, чем оксиды серы. Особенно сильно они влияют на вегетацию растений, произрастающих вблизи заводов по производству азотной кислоты и удобрений.

Таблица 17. Влияние диоксида серы на урожайность культур (полевые испытания)

Культура и сорт	Продолжительность (в ч) × частота воздействия	Средние концентрации		Изменение урожайности, %
		мкг/м ³	б. д.	
Кукуруза				
ПАГ 397	3 × 12	186—1780	70—670	0
Пионер-3780	2,8 × 10	186—1780	70—670	0
Соевые бобы				
НК-1492	2,8 × 10	399—638	150—240	0
НК-1492	2,8 × 10	798	300	6—снижение
НК-1492	2,5 × 10	372	140	7—прибавка
Уэльс	4,2 × 18	240—940	90—360	5—19—снижение
Пшеница, ячмень, люцерна	3 × 2	665—3190	250—1200	0
Фасоль	6 × 59	260	100	0
Озимая пшеница, картофель	10—13 % от продолжительности ростового сезона	475	180	10—снижение

ний. В результате действия диоксида азота нарушаются фотосинтез и интенсивность клеточного обмена, что приводит к отмиранию части листовой. При обработке картофеля диоксидом азота (2 раза в неделю по 5 ч, 375 мг/м³, или 200 б.д., 16 недель) в результате подавления фотосинтеза и дефолиации значительно снижается урожайность. При действии постоянной концентрации диоксида азота (470 мг/м³, или 250 б.д.) в течение 128 дней урожайность помидоров снижается на 22 %. Концентрации ниже 150 б.д. (4 ч/день, 3 раза в неделю, 4 недели) не влияют существенно на рост помидоров и сои.

В сельскохозяйственных регионах США среднесуточная концентрация диоксида азота в летний период составляет не более 10 б.д. В этих условиях повреждение листовой у большинства культур не превышает 5 %. Наблюдаемые концентрации диоксида азота не оказывают сильного отрицательного действия на посевы, однако в комбинации с другими загрязнителями (диоксидом серы, озоном и другими веществами) эффект может быть сильным.

В настоящее время основной практический вопрос заключается в том, каковы потери урожайности при действии реально наблюдаемых концентраций. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо проводить эксперименты в камерах с предварительной очисткой воздуха от озона, содержание которого должно быть 12—30 б.д. Уменьшение концентрации озона на 25 б.д. приводит к повышению урожайности большинства сельскохозяйственных культур на 7—10 %. К озону наиболее чувствительна соя, наименее — сорго. Установлены различия и в чувствительности отдельных гибридов, например пшеницы. Потеря урожайности большинства культур является линейной функцией от концентрации озона в интервале 20—200 б.д. Данные об урожайности основных сельскохозяйственных культур США при снижении концентрации озона на 10 б.д. приведены в табл. 18.

Токсичность озона обусловлена подавлением фотосинтеза и нарушением процессов метаболизма.

Данные о скорости фотосинтеза (в %) для люцерны приведены на рис. 10; для сравнения здесь же приведены данные о влиянии диоксидов серы и азота.

Интенсивность действия озона на растения зависит от многих факторов, но наиболее важный из них — влажность воздуха и почвы. При недостатке влаги растения малочувствительны к озону, а при обильном поливе и дожде снижается масса ростков корневой системы и ухудшается прорастае-

Таблица 18. Изменение урожайности основных культур под действием озона (в %)

Культура	Цена продукции в США, млрд. дол.	Площадь посевов, млн. га	Снижение урожайности при концентрации озона		Повышение урожайности при снижении концентрации O_3 на 20 мкг/м ³ (10 б. д.) **
			80 мкг/м ³	100 мкг/м ³ *	
Кукуруза	20,5	29,1	0,6	1,5	1
Соя	11,4	26,7	7,3	12,1	7
Пшеница	8,7	27,1	3,5	6,9	2
Хлопок	3,7	4,2	—	—	—
полив	—	—	—	15,5	5
богар	—	—	4,0	6,5	2
Сорго	2,0	6,2	0,8	1,5	1
Ячмень	1,3	4,5	0,1	0,2	—
Помидоры	1,2	0,17	8,2	2,2	—
Земляной орех	1,1	0,61	6,4	12	6
Латтук	0,7	0,09	0	0	11
Фасоль	0,4	0,6	11,0	18,1	1
Турнепс	—	—	6,9	14,1	7
Шпинат	—	—	4,9	9,2	5

* Растения экспонировали в течение всего ростового периода по 7 ч в день. ** Сравнение проводили с урожайностью, полученной в тех же условиях при действии 50 мкг/м³ озона.

мость семян. Водный стресс приводит к замедлению дыхательного обмена (сужению устьиц), при этом в лист проникает меньше озона. Важность выбора правильного режима полива в соответствии с содержанием озона в воздухе в течение дня показана в эксперименте на примере табака, бобовых и некоторых трав. Низкая интенсивность солнечного

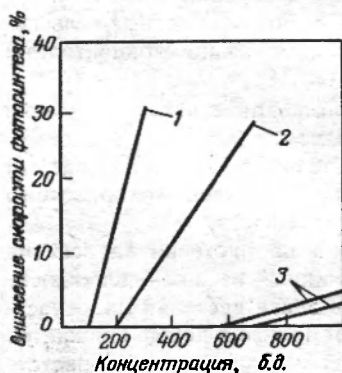


Рис. 10. График, характеризующий относительное уменьшение скорости фотосинтеза люцерны под действием различных концентраций:

1 — озона; 2 — диоксида серы; 3 — оксидов азота

света также повышает чувствительность растений (табака, бобовых) к озону.

Представляет интерес рассмотрение совместного действия газообразных загрязнений на растения. При концентрациях диоксида серы и озона соответственно 9,7—19,5 б.д. и 16—42 б.д. урожайность кукурузы возрастает, а при концентрации озона выше 80 б.д. — снижается. Защитные свойства диоксида серы от действия озона были проверены на посадках винограда вблизи тепловых станций и металлургических заводов.

Данные о воздействии озона, диоксидов азота и серы на редис и бобы свидетельствуют о том, что при их совместном воздействии возникает резкий отрицательный синергизм. При совместном действии диоксидов серы и азота (0,8 м.д., 2 ч в неделю, 5 недель) урожайность редиса снизилась на 25 %, при воздействии каждого из них в отдельности урожайность не снижалась. Такая же картина наблюдалась и для ряда трав: снижалась биомасса, уменьшалась поверхность листа. При совместном действии оксидов урожайность сои снижалась на 9—25 % в зависимости от соотношения концентраций.

Имеются сведения о синергическом действии кислотного дождя и озона. При обработке искусственными кислотными дождями и одновременном действии средних концентраций озона (60 б.д.) эффективность роста сорго и сои снижается.

По данным ученых Пенсильванского университета, при совместном действии кислотного дождя и озона возрастает интенсивность выделения этилена, что свидетельствует о водном стрессе у растений. Как показали исследования, проведенные в Калифорнии, при совместном действии кислотного тумана (рН 2,6—7) и озона несколько увеличивалась урожайность земляники, перца, люцерны и сельдерея, при рН 1,6 урожайность всех культур (за исключением сельдерея) снизилась.

В результате действия озона на посадки сои наблюдается интенсивное поедание листьев божьей коровкой. Интенсивнее размножаются бобовая и свекловичная тля на листьях, подвергающихся совместному действию озона и диоксидов серы и азота. Диоксид серы способствует более быстрому размножению божьей коровки, она более продуктивна при яйцекладке. Вредители активнее поедают листву деревьев и посевов, на которые действует дым котельных и заводов. Существует мнение, что растения теряют иммунитет к вре-

дителям, а в результате выщелачивания некоторых компонентов изменяется состав листьев и они становятся более съедобными для вредителей.

Интересные данные получены при действии относительно небольших концентраций (5—15 б.д., 5 дней в неделю, 8 недель) озона на посадки клевера. При этом наблюдалось уменьшение сухой массы корневой системы и содержание азота в стебле. Причина этого — нарушение обмена между растением и его двумя основными микробиологическими симбионтами, в результате чего снизилась скорость фиксации атмосферного азота.

Глава 5

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И ВОДНАЯ СИСТЕМА

Чистота поверхностных вод — общемировая проблема. Поверхностные воды сосредоточены в основном в океане — их объем равен 1 млрд. 375 млн. км³ (98 % всей воды на Земле). Для производственной деятельности человека и хозяйственных нужд необходима пресная вода, которая составляет всего 2,7 % общего объема воды на Земле. К сожалению, лишь малая часть (0,36 %) этого количества находится в доступных местах, громадная же доля аккумулирована в виде льдов и снегов. Годовой мировой речной сток составляет 37,3 тыс. км³. В СССР речной сток равен 5 тыс. км³ и приходится в значительной степени на малонаселенные северные районы; 80 % всей пресной воды находится в оз. Байкал. Таким образом, в условиях быстрого развития индустрии, химизации сельского хозяйства, массовой заготовки древесины чистота водоемов — важнейшая экологическая проблема.

В связи с закислением водоемов и состоянием водной биоты возникает необходимость в учете многообразных факторов — геохимических условий отдельных регионов, кислотности осадков и качества почв, выживаемости организмов, гидрологических режимов.

КИСЛОТНОСТЬ ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМОВ

При pH 7 среда нейтральна (в дегазированном состоянии), при pH менее 7 — кислая. Однако это определение кислотности, знакомое любому химику, не столь очевидно для

природной воды. Вода находится в равновесии с окружающим воздухом, насыщение углекислым газом приводит к образованию угольной кислоты с рН 5,6. Это состояние можно считать исходным для определения кислотности природной воды. Как правило, рН большинства рек и озер составляет 6—8, при высоком содержании минеральных и органических кислот рН заметно ниже — 3,2. Для засушливых регионов (Индия и другие страны Юго-Восточной Азии) характерны сильнощелочные почвы, и рН вод в них иногда выше 9. В США озера с невысокой кислотностью (рН 6,9—7,2) находятся во Флориде.

В то же время в природных водах в больших количествах могут присутствовать растворимые карбонаты (обычно их пересчитывают на эквивалентное количество CaCO_3), анионы органических кислот, которые образуются в результате микробиологических процессов, и растворимые гидроксиды металлов. Наличие таких соединений приводит к нейтрализации катионов H^+ , поскольку органические анионы связываются в слабодиссоциируемые кислоты, а карбонат-анион переходит в бикарбонат-анион. Поэтому введен термин «кислотно-нейтрализующая способность» (КНС) воды, который определяется в мг-экв. катионов H^+ , необходимых для достижения рН 5,6. Обычно кислотно-нейтрализующая способность дистиллированной воды в равновесии с газобразным CO_2 равна 0; при наличии указанных выше соединений она больше 0. Невысокая буферность соответствует $\text{КНС} = 50$ мг-экв/л, высокая — более 200 мг-экв/л. Поэтому далее под кислыми подразумеваются водоемы с рН менее 5 при заданном уровне КНС.

ПРОЦЕССЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ЗАКИСЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМОВ

При изучении кислотности водоемов возникает вопрос, в какой степени кислотность определяется выбросами из антропогенных источников и не связаны ли изменения кислотности с природными факторами. В США проведен глубокий геолого-палеонтологический анализ, результаты которого свидетельствуют о том, что кислотность большинства озер в послеледниковый период была не выше рН 8. В настоящее время для тех же зон, например в озерном районе Адирондак (штат Нью-Йорк), кислотность гораздо выше (рН 4,6—5,0). Следует отметить, что с 1900 по 1950 г. рН 5,7 был постоянным, однако к началу 80-х годов он резко упал и достиг 4,7.

В этот же период за счет выбросов из антропогенных источников существенно возросла концентрация свинца, цинка, меди, кадмия и ванадия. В меньшей степени закисление озер отмечено на севере центральной части США. Здесь за 150 лет кислотность изменилась на 0,5 ед. рН. В штате Мэн (США) в озерах за период с 1937 по 1974 г. изменилась не только кислотность (рН соответственно 6,89 и 4,79), но и содержание карбонатов; в расчете на CaCO_3 их концентрация составила соответственно 236 и 109 мкг-экв/л. Степень закисления озер хронологически совпадает с изменением интенсивности промышленных выбросов в атмосферу.

Повышение кислотности озер наносит непоправимый вред рыбным запасам. В 1976—1977 гг. в озерах зоны Адирондак 155 000 рыболовов ежегодно отлавливали 8,9 млн. экземпляров различной рыбы. Эти озера по площади составляют 15 % озер штата. В них водятся форель и лосось. Однако уже в 1984 г. число озер, в которых было можно ловить рыбу, уменьшилось на 3—5 %, сократился отлов. В США общие экономические потери составляют 13 млн. долларов ежегодно.

Потеряли промысловое значение многие реки Швеции и Норвегии.

Из 100 000 озер Швеции $\frac{1}{5}$ их излишне закислена, и водная биота в них претерпела необратимые изменения. В Норвегии в озерном районе Товдаль поражено 175 озер из 266. Обследованиями 36 рек в Новой Англии (США) установлена полная безжизненность 28 % из них, где рН снизился до значения менее 5,5. Такая же картина наблюдается и в Пенсильвании, где 20 % рек стали мертвыми, причем наибольшая кислотность вод наблюдается весной. В США полностью потеряло промысловое значение оз. Эри. Разработана комплексная программа, рассчитанная на 25 лет, направленная на то, чтобы восстановить исходное состояние озера.

Периодические наблюдения за 879 озерами США в период 1930—1984 гг. показали значительное сокращение, либо практически полное исчезновение основных рыбных популяций во многих озерах (приведена их доля от общего числа озер): гольца — 24 %; форели — 8 %, американского леща — 4 %, черного окуня — 5 %. Экономические потери, связанные с этим, составляют ежегодно более 100 млн. дол.

В тяжелом состоянии находятся многие моря и в нашей стране. Так, в последние 20 лет запасы рыбы в Баренцовом море сократились в 7 раз. Неудовлетворительно состояние

экосистем Белого, Балтийского, Черного и Азовского морей, не говоря уже об Аральском

Основными коллекторами природной влаги являются лесные массивы. Процесс попадания осадков в водоемы (озера, водохранилища, пруды) включает много этапов, на каждом из которых рН может и уменьшаться, и возраставать.

На изменение состава воды, стекающей с деревьев, при ее попадании в ручьи и реки, влияет множество факторов. Изменение состава возможно при движении воды по лесной подстилке, взаимодействии с минералами, продуктами деятельности микроорганизмов. При этом протекают процессы нитрификации, денитрификации, катионного и анионного обмена. Принципиальное значение для всех этих изменений имеет качество почвы. Примером могут служить две близко расположенные области на северо-востоке США — Адирондак и п-в Поконос. В них выпадает примерно одинаковое количество дождей. В Адирондаке почвы сильно закислены и бедны питательными веществами. Здесь рН 10 % всех озер менее 5,0, а 90 % — 5,0—5,5; природные воды характеризуются невысоким индексом КНС. В районе п-ва Поконос почвы более щелочные, с высокой буферностью, поэтому только 2,7 % озер имеют рН менее 5, а рН 49 % озер выше 5,5 с высоким показателем КНС (более 200 мкг-экв/л).

Анализ гидрологических режимов и зависимости рН воды от кислотности осадков позволяет сделать вывод, что нейтрализация катионов H^+ в стекающих с поверхности водах максимальна при контакте с карбонатными породами, медленной фильтрации через мелкодисперсные почвы на основе полевого шпата и аналогичных минералов и при контакте с почвами с высокой катионообменной способностью.

В качестве примера можно рассмотреть влияние дождей одинаковой кислотности (рН 4—4,5) на реки Хайвер-Бранч и Миллран, протекающие в горном районе США — Аппалачах. Эти реки имеют близкие гидрологические характеристики (максимальный сток 90—150 м³/мин в период март — май), однако в первом случае сток проходит по почве с большим содержанием доломита и наблюдается полная нейтрализация кислотного дождя (рН 6,5—7,0); во втором случае сток проходит по небогатому тонкому слою почвы на скалистых основаниях из диабазы и нефрита, кислотность воды практически равна кислотности дождя (рН 4,4).

Сильные различия возможны в одних и тех же водоемах, в которые впадают реки, проходящие по разным почвенным

зонам, например в Южном озере на северо-востоке США. При одинаковой кислотности осадков количество растворенных веществ составляет для восточной части (движение воды по верхнему горизонту): H^+ — 70 мкг-экв/л, SO_4^{2-} — 116 мкг-экв/л, Al^{3+} — 8 мкг-экв/л, для западной (фильтрация через нижние горизонты): H^+ — 4 мкг-экв/л, SO_4^{2-} — 99 мкг-экв/л, Al^{3+} — 3 мкг-экв/л.

Ниже приведены средние составы (в мкг-экв/л) воды в реках континентальной части востока США (район Блю Ридж) в верхнем и нижнем течении реки, а также pH и КНС

Показатели	Верхнее течение реки	Нижнее течение реки
SO_4^{2-}	27	28
NO_3^-	8	11
Cl^-	20	25
pH	6,9	7,1
КНС	135	180

Такой состав речных вод обусловлен следующими особенностями почв и лесных массивов:

кислотность (pH) верхних горизонтов не менее 5,5;

осадки медленно диффундируют через верхний плодородный гумусовый слой с высокой концентрацией анионов органических кислот;

невысока проницаемость в нижние, более кислые горизонты; эти почвы хорошо поглощают сульфаты, и лесные массивы утилизируют основную массу нитратов. В воде практически отсутствуют токсичные соединения алюминия и железа.

ПОЧВЕННО-ВОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Интенсивность ионообменных процессов в водах, попадающих в почву, зависит от наличия катионообменных центров, что, как правило, определяется органическими компонентами почвы и содержанием глин. Если почва богата катионами основного характера (Ca, Mg, K, Na), то при увеличении катионов H^+ в воде наблюдается процесс замены этих металлов катионом H^+ . В итоге вода защелачивается, содержание солей возрастает, а кислотность почвы не меняется до тех пор, пока имеются вакантные центры такого обмена. Этим определяется так называемая буферная способность почв. Почвы, где большинство ионообменных центров занято катионом H^+ , при попадании в них дождевой воды

(особенно после обогащения катионами при контакте с листвой) закисляются, т. е. происходит обмен катиона H^+ и растворимых форм Al^{3+} .

Это описание, разумеется, очень упрощенное, поскольку в обмене участвуют также и анионы, а изменение свойств почвы во многом связано с деятельностью корневой системы растений.

В результате обмена катионов растения поглощают освободившиеся катионы, а почва закисляется. Поэтому при закислении почв возможно и повышение концентраций растворимых форм Al и Fe . рН почв, содержащих кальциты и доломит, при определенном соотношении скорости закисления почвы и скорости реакции этих минералов с кислотами, не меняется, особенно в нижних горизонтах, поскольку они не подвержены влиянию корневой системы растений. При оценке влияния кислотных дождей на водоемы необходимо учитывать не только возможные реакции, протекающие в почве, но и длительность контакта с почвокорневой системой.

Способность почв задерживать сульфат-анион связана с количеством гидроксидов алюминия и железа. Она различна для старых и молодых почв. В большинстве лесов северо-восточной части США (кислые почвы) сульфаты не задерживаются в почве и попадают в водоемы, для почв юго-востока США характерно то, что в них остается более 50 % выпадаю-

Таблица 19. Средние концентрации растворенных веществ в озерах США

Район	Cl^- , мкг-экв/л	Ca^{2+} , мкг-экв/л	Al^{3+} , мкг/л	P (сумм.), мкг/л	NO_3^- , мкг-экв/л	Растворимые органические соединения, мг/л	SO_4 , мг/л
Новая Англия							
Адирондак	11	145	7	5	1	4	2
п-в Поконос	110	291	3	22	1	4	1
Центральная часть	43	137	7	7	0	4	2
Южная часть	382	187	3	14	1	4	2
Мэн	33	147	5	6	0	5	2
Миннесота	9	143	2	13	1	9	3
П-в Мичиган	10	246	3	13	1	7	2
Висконсин	11	101	3	14	1	5	1
Великие озера	22	523	3	19	1	9	2
Блю Ридж	66	105	2	7	3	2	9
Флорида	222	238	5	12	1	9	0
Скалистые горы	4	92	3	5	0	1	2

ших сульфатов. Большинство растений испытывает недостаток в азоте, поэтому чаще всего нитрат-анионы усваиваются и не попадают в природные воды. Но при наличии азотфиксирующих бактерий в почве образуется избыток нитрата, который вымывается водами. Особенно сильно нитрат вымывается в ольховых лесах, где его концентрация в почвенных водах гораздо выше, чем в природных осадках.

Для ионообменных процессов важно также присутствие органических кислот, которые образуются из лесной подстилки в результате жизнедеятельности микроорганизмов. При этом важная роль принадлежит анионам этих кислот, которые во многом определяют КНС природных вод.

Анализ рассмотренных почвенно-водных процессов позволяет предсказывать изменение рН воды во время ее движения к водоемам и изменение кислотности в самих водоемах.

Данные о составе озерных вод различных районов США приведены в табл. 19.

КИСЛОТНОСТЬ ВОД И БИОТА ВОДНЫХ СИСТЕМ

К основным компонентам водной биоты относятся редуценты, разлагающие органические вещества, фитопланктон, зоопланктон, бентос, макрофиты, амфибии и др. Все живые организмы чувствительны к изменению рН. Активность фитопланктона снижается при $\text{pH} \leq 6$; при сохранении или частичном увеличении суммарной биомассы одни типы замещаются другими. Негативные изменения зоопланктона возникают при рН 5, причем особенно сильно они проявляются при повышенном содержании алюминия.

Численность популяции бентоса снижается в интервале рН 5—6. При повышении кислотности иногда более активно развиваются стрекозы и водные жучки. Амфибии также чувствительны к закислению вод, при рН 4,0—4,5 интенсивность размножения их резко падает. Понижение рН приводит к уменьшению скорости разложения листвы редуцентами. Повышение кислотности положительно влияет на развитие макрофитов, при рН менее 5 активизируются перифитоновые водоросли (обрастатели). В течение 7 лет детально исследовали изменение состава одного из озер на северо-западе Онтарио. При постепенном искусственном его закислении рН постепенно изменяли от 6,13 до 5,13. При рН 5,4 отмечено интенсивное развитие зеленых водорослей, однако при дальнейшем закислении (рН 5) обильно развиваются сине-зеленые водоросли, вытесняющие водоросли других

типов. При pH 5,9 на донном иле начинают развиваться нитевидные водоросли и одновременно активизируются перифитоновые водоросли. При pH 5 резко снижается популяция рыб (озерной форели). Развитие популяций рыб отражает суммарные функции экосистемы. При pH воды выше 6 развитие популяций рыб устойчиво, некоторые нарушения наблюдаются при pH 5,5. Поддержание популяции при pH менее 5 практически невозможно.

На развитие популяций рыб влияет содержание в воде кальция и алюминия. Физиологические нарушения при низких pH проявляются в изменении кровяной плазмы и ускоренном вымывании из тканей ионов Na^+ и Cl^- . При повышенных концентрациях растворимых форм алюминия нарушаются ионный обмен и процесс дыхания. Как правило, высокая кислотность озер сопровождается повышенным содержанием алюминия, его влияние наиболее сильно при pH 5,2—5,5. В то же время на некоторых стадиях развития рыб (при нересте и созревании икры) алюминий положительно действует на выживаемость. Имеются сведения и об отрицательном влиянии металлов, в частности тяжелых металлов.

Для развития популяций рыб важен катион кальция, который регулирует функции мембран, их проницаемость и интенсивность ионного обмена. В водах с невысокой КНС концентрация Ca^{2+} невелика (менее 4 мг/л). Повышенное содержание Ca^{2+} компенсирует негативное действие Al^{3+} при низких pH. Представляют интерес данные обследования озер в южной части Норвегии — во всех озерах, где отсутствует рыба, отношение $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ < 3$, а в озерах с устойчивыми рыбными популяциями $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ > 4$. pH ≤ 5 для озер США — показатель отсутствия рыбы, за исключением Флориды, где при высоких концентрациях кальция и малом содержании алюминия рыбные популяции устойчивы в озерах с pH 4,0—5,5. Выживаемость мальков (в % в течение 40 дней) в зависимости от концентраций кальция и алюминия показана на диаграмме (рис. 11). На выживаемость влияют также фториды и различные примеси органических соединений.

Следует отметить, что выживаемость рыб определяется не только кислотностью и минеральным составом вод, но и общим состоянием флоры и фауны водных систем. Например, в процессе экспериментального закисления серной кислотой одного из озер в США с 1977 г. по 1984 г. при pH 5,6 появились нитеобразные водоросли, что привело к исчезно-

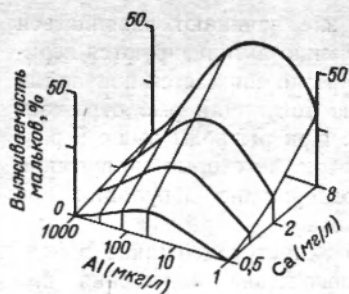


Рис. 11. Зависимость выживаемости мальков озёрной форели на 40-й день от соотношения Al:Ca при pH 4,4

вению пресноводной креветки и голяна — основной пищи озёрной форели. При pH 5 популяция рыб полностью исчезла

В процессах регулирования водной биоты важную роль играет изменение концентрации растворенного в воде пероксида водорода. Внимание к этой проблеме обусловлено массовой гибелью мальков севрюги в Волге при допустимых нормах основных гидрологических показателей. Молодь погибла в результате нарушения липидного обмена, что сопровождалось блокированием ферментной цепи окисления жира в гликоген. Исследования, проведенные в Институте химической физики АН СССР, показали, что нарушения обусловлены изменением редокс-состояния природных вод вследствие отсутствия пероксида водорода. Раньше в водах Волги концентрация пероксида водорода составляла $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В настоящее время следовые количества его обнаруживают только в небольших притоках. Установлена строгая корреляция между изменением концентрации пероксида в воде и выживаемостью рыбы.

Впервые количественный анализ пероксида водорода был проведен в середине 60-х годов в водах Мексиканского залива. По результатам исследований, проведенных в ФРГ и Швейцарии, а также данных о содержании пероксида водорода в различных слоях ледового щита Гренландии и Южного полюса можно заключить, что пероксид водорода всегда присутствует в осадках. В настоящее время возросли концентрации диоксида серы в атмосфере, в результате чего резко снижается концентрация пероксида водорода, поскольку он окисляет диоксид в кислоту. В итоге сократилось поступление пероксида водорода с осадками в природные воды. Пероксид водорода генерируется также в поверхностном слое воды (фотохимические реакции с участием фотосенсибилизаторов органической природы) и в придонном слое в результате жизнедеятельности бактерий донного ила.

По расчетам, скорость его образования составляет в среднем 10^{-5} моль/л в сутки, а в летнее время — 10^{-4} моль/л в сутки.

Утилизация пероксида водорода по химическим и биологическим каналам приводит к установлению стационарной концентрации 10^{-6} — 10^{-5} моль/л. Именно такие концентрации и наблюдались в водоемах. Повышение кислотности вод, зарегулированность стоков (водохранилища), увеличение концентрации токсичных металлов в придонном слое привели как к бурному развитию сине-зеленых водорослей, которые могут занимать доминирующее место в экосистемах, так и к нарушению деятельности бентоса по генерации пероксида водорода.

Развитию водорослей способствуют также стоки с полей, богатые органическими соединениями и минеральными удобрениями, а также промышленные и городские сточные воды. Сине-зеленые, диатомовые водоросли и одноклеточные организмы еще до массового цветения выделяют в воду вещества восстановительной природы, которые реагируют с пероксидом водорода и оказывают губительное действие не только на другие водоросли, но и на мальков и взрослых рыб, водоплавающих птиц, скот и вызывают эпидемии среди людей. Проникнув в организм рыб, такие восстановители в ходе интенсивного водообмена блокируют металлоферменты окислительно-восстановительной дыхательной цепи, и личинка гибнет.

Установленные закономерности позволили предложить способ контроля за редокс-состоянием воды в процессе рыборазведения путем дозированного внесения 30 %-го раствора пероксида водорода. Разителен показатель выживаемости мальков — при добавлении пероксида в оптимальной концентрации из 60 тыс. мальков на активное питание переходит 55 тыс., а в контроле при использовании природной воды — только 2 тыс. Метод дает огромный экономический эффект: только в 1984 г. получено в искусственных условиях 4,3 млн. жизнеспособных мальков севрюги.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМОВ

Для снижения кислотности водоемов в первую очередь необходимы строгие ограничения количества вредных промышленных выбросов, что приведет к снижению кислотности дождей и позволит со временем восстановить первоначальное состояние озер.

Наблюдения за рядом областей Канады и США, где

в последние годы выбросы диоксида серы сократились на 40—50 %, свидетельствуют о снижении содержания сульфатов в природных водах и повышении рН. Кислотность многих озер за период с 1974 по 1983 г. включительно снизилась с 5,8 на 1 ед. рН.

Химический способ регулирования кислотности состоит в нейтрализации избытка кислот в озерах. Для этого применяют известкование гидроксидом кальция или природными карбонатными минералами. Программы по регулированию рН водоемов осуществляются в Швеции, Норвегии, Канаде. Пионером является Скандинавия, где в связи с необходимостью повышения продуктивности лосося эксперименты по искусственному защелачиванию рек проводятся с 1920 г. Аналогичные программы с конца 40-х годов ведутся в США. Получены положительные результаты: катионы кальция не только снижают кислотность, но и способствуют оптимальному развитию популяций рыб. Для равнинных озер затраты на эти мероприятия составляют до 200 дол/га, для высокогорных 1000—1500 дол/га.

По экспериментальным данным, внесение одинаковых количеств извести в воду и на прилегающие территории обеспечивает идентичный эффект, сопровождаемый устойчивым — в течение нескольких лет — снижением кислотности

НАКОПЛЕНИЕ РТУТИ В РЫБЕ

Опасность повышения концентрации ртути в тканях рыб обусловлена увеличением ее содержания в результате сброса промышленных вод и антропогенного закисления озер. Биоаккумуляция ртути в тканях рыб наблюдается и в водных массивах, удаленных от промышленных производств. В этом случае она связана с выветриванием минералов, геотермальной и вулканической деятельностью. Источниками ртути могут быть шахты, металлургические заводы, предприятия по производству щелочи и хлора, а также по производству этилена и красителей, топочные устройства. Ртуть накапливалась и в почве в результате применения ртутьсодержащих ядохимикатов. В Женевском озере (Швейцария) в донных отложениях обнаружено более 65 т ртути, из них только 5 т естественного происхождения.

Ртуть хорошо усваивается бактериями, после чего накапливается в водорослях в наиболее опасной форме — в виде метилртути. Этому процессу способствуют повышенные содержания растворимых органических соединений. Метил-

ртуть — тератоген; вызывает болезнь «Минамита» — по названию деревни в Японии, где впервые наблюдались симптомы заболеваний в результате сбросов ртутных отходов в воду. В США установлен уровень предельного содержания ртути в ткани рыбы — не выше 1 мкг/г.

Приведенные факты непосредственно связаны с закислением озерных вод. Повышенная кислотность приводит к ускоренному накоплению ртути в ткани рыбы. Как показали исследования, с увеличением кислотности на 1 ед. рН в озерах Швеции концентрация ртути в тканях рыбы повышается в среднем на 0,14 мг/кг. На примере желтого окуня наблюдали корреляцию между кислотностью природных вод и содержанием растворимой ртути в процессе искусственного закисления оз. Литтл-Рок (Висконсин, США). В рыбу ртуть может попадать как в результате ионообменных тканевых процессов, так и при питании водорослями.

Наблюдается связь между содержанием ртути в биомассе фитопланктона и в рыбной молоди. Анализ озер США показал, что на среднем западе и на востоке страны содержание ртути в озерной форели часто превышает содержание, обусловленное стандартом. В США потребление рыбы составляет в среднем около 1350 тыс. т в год, регулярно ее употребляет 197 млн. человек. При среднем содержании ртути в рыбе 0,14 мкг/г потребление ртути с рыбой равно 18,7 г/день. Наиболее высокие концентрации ртути в товарной продукции наблюдаются в тунце (0,35 мкг/г), форели (0,42 мкг/г), окуне (0,61 мкг/г), снэппере (0,45 мкг/г). Эти данные следует учитывать в среднегодовом и суточном потреблении рыбы.

В ряде озер и рек Канады среднее содержание ртути в рыбе составляет 0,25 мкг/г. Министерством здравоохранения Канады установлен более жесткий стандарт на ртуть в рыбе по сравнению с США: 0,5 мкг/г для основного населения и 0,2 мкг/г для эскимосов. Стандартом регламентируется количество ртути в результате потребления рыбы; оно не должно превышать 30 мкг/г.

В Швеции более 100 рек и озер определены как потенциально опасные при потреблении выловленной в них рыбы. Населению рекомендовано употреблять в пищу пойманную рыбу, в которой содержание ртути составляет 0,2—1,0 мкг/г, не чаще одного раза в неделю. В штате Миннесота (США) из 98 обследованных озер неудовлетворительная ситуация установлена для 89. Рыболовам рекомендовано возвращать в озера пойманную рыбу в возрасте старше трех лет.

СОСТОЯНИЕ ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА

Океанические воды загрязняются сточными водами, выбросами двигателей внутреннего сгорания водных транспортных средств, нефтью и нефтепродуктами. Аварии и неправильная эксплуатация скважин и буровых установок на континентальном шельфе (в 1980 г. около $\frac{1}{3}$ всей мировой добычи нефти приходилось на шельфы), столкновения и аварии судов, строительство подводных нефтепроводов, запрещенная (но реализуемая на практике) промывка танкеров и сброс этих вод в море являются причиной нефтяных разливов. Образующаяся нефтяная пленка не только загрязняет пляжи, но и нарушает процесс тепло- и массообмена, изменяет климатический режим и препятствует насыщению воды кислородом. Записи со спутников показали, что в некоторых районах Мирового океана около 10 % территории на расстоянии нескольких тысяч километров покрыты такой пленкой.

Однако наибольший ущерб нанесла океаническим водам интенсивная урбанизация прибрежных областей. От загрязнения наиболее сильно пострадали атолл Морруроа, Великие озера, Мексиканский залив, Бостонская гавань, Нью-Йоркская бухта, бухта Гуанабара (Рио-де-Жанейро), Ирландское, Северное, Балтийское и Средиземное моря. Проблемы в этих регионах обусловлены перенаселенностью и несовершенной системой ликвидации отходов. (По оценкам демографов США, в 1995 г. не менее 75 % всего населения страны будет проживать на расстоянии 80 км от побережья.)

Отходами промышленных предприятий сильно загрязнены Балтийское море и Токийский залив. Еще одна зона с высоким загрязнением — это Карибский бассейн. Здесь выброс промышленных отходов невелик, а загрязненность обусловлена тем, что только 10 % всего населения обеспечено канализацией.

Сброс загрязнений в океанические воды рано или поздно приведет к еще большим экономическим потерям, когда моря и океаны станут безжизненными. В связи с критической санитарной обстановкой, в основном с продолжающимися сбросами загрязненных сточных вод, в июне — июле 1988 г. было запрещено купание на морских пляжах в Юрмале, Паланге, Пярну, Одессе, Мариуполе. В настоящее время в этих городах строят очистные сооружения, что позволит решить проблему загрязнений. Однако официально сброс должен быть прекращен сравнительно давно (табл. 20)

Таблица 20. Сброс загрязненных сточных вод в Балтийское, Черное и Азовское моря в зонах массового отдыха (млн. м³/год)

Место, тип сброса	На начало года		Год прекращения сбросов (по постановлению директивных органов)
	1986	1987	
Юрмала			
городская канализация	2,4	2,9	1985
Слоковский целлюлозно-бумажный завод Минлеспрома СССР	15,0	14,7	1978
Паланга			
городская канализация	3,0	4,1	1980
Пярну			
городская канализация	5,1	5,7	1977
Одесса			
городская канализация	201,3	123,4	1985
Мариполь			
городская канализация	—	0,8	1980
металлургический комбинат им. Ильича	35,9	21,1	1979
Сочи			
городская канализация	7,2	7,2	1980

В последние годы такие ситуации возникают во многих странах, что не только нарушает отдых людей, но и приводит к финансовым потерям. В США из-за временного закрытия пляжей убытки составили сотни миллионов долларов.

Использование прибрежных вод для производства продуктов питания позволит сделать охрану прибрежных вод экономически целесообразной. Успех такого подхода демонстрирует Япония.

В большинстве стран принимаются меры по снижению выбросов в моря и океаны, в частности по предотвращению попадания ДДТ. Вместе с тем отдельные страны продают этот препарат в страны третьего мира, поэтому возникает опасность загрязнения им водного бассейна.

Работа по снижению выбросов в Мировой океан ядовитых металлов и ядохимикатов только начинается. Рейн и другие реки ежегодно доставляют в Северное море сотни миллионов тонн цинка, свинца, меди, а также немалое количество кадмия, мышьяка, ртути и радиоактивных отходов. Свыше сотни миллионов тонн отходов поступает с судов, нефть поступает с 4000 скважин, 150 буровых платформ и нефтепроводов общей протяженностью 8000 км, из труб ежегодно просачивается более 30 тыс. т углеводо-

родов. Это привело к тому, что полностью исчезли лосось, осетровые, устрицы, скат, пикша и т. д.

Совсем недавно наблюдались случаи массовой гибели тюленей. Специалисты единодушно считают, что если гибель была вызвана не растворенными в воде вредными веществами, а инфекцией, то причиной ее распространения явилось ослабление иммунной системы животных. Анализ показал, что в их тканях обнаружено более 1000 ядовитых химических соединений.

В последнее время в океан сбрасывают шламы из отстойников для канализационных вод.

В океанах наблюдается бурное цветение водорослей — феномен, получивший название «красные приливы». Негативное действие этого феномена во многом аналогично цветению водорослей в зарегулированных пресноводных водоемах. «Красный прилив» — это гигантские скопления фитопланктона (фитон по-гречески означает растение, а планктос — блуждающий); они существовали и ранее, однако, по мнению ученых, имели иную периодичность и другой состав. Кроме того, обнаружено выделение ядовитых веществ. Образование «красных приливов» в первую очередь связывают с повышенным содержанием в морской воде фосфатов и нитратов, которые, как правило, даже при обработке сточных или загрязненных вод удаляются в незначительной степени и при попадании в воду стимулируют рост микроорганизмов. Кислотные дожди способствуют распространению этого явления.

В Специальном отчете Фонда защиты окружающей среды (США) на примере водной системы Чесапикского залива показана прямая связь образования фитопланктона с атмосферными выбросами в этой зоне кислых газов, кислотностью осадков и содержанием выпадающих нитратов. Программа локального развития этого региона предусматривает дальнейшее развитие промышленности, что приведет к увеличению выпадения нитратов с кислотными дождями в последующие 20—30 лет на 20 %.

По мнению исследователей Фонда, «...если не удастся взять под контроль ситуацию с кислотными дождями, усилия по контролю за наземными источниками азота могут оказаться тщетными». Считают также, что возможна миграция водорослей вместе с транспортными средствами (например, при обрастании днищ судов). Действительно, водоросли, которые были зафиксированы у берегов Мексики, неожиданно появились у берегов Испании. «Красные приливы»

наблюдаются у берегов Таиланда, Японии, Индонезии и в Италии. Иногда интенсивность «красных приливов» очень впечатляюща — у берегов Скандинавии они имели вид ковра водорослей длиной 30—40 км, шириной 7—8 км и толщиной более 1 м.

Механизм уничтожающего действия фитопланктона крайне прост: это выделение токсинов при контакте с жабрами рыб или быстрый рост поглощения кислорода, в результате чего рыба задыхается. При этом гибнут водоросли и моллюски. Так, в результате «красного прилива» у побережья США в 1985 г. погибли морские гребешки, разводимые на промышленной основе. Из-за цветения водорослей у скандинавских берегов ущерб от гибели искусственно выращиваемой рыбы составил 200 млн. дол. Однако это, как считают специалисты, только первый сигнал о нарушении состояния вод Мирового океана, о начале нарушений в биологической цепочке.

Степень нанесенного ущерба настолько велика, что если сейчас прекратить вредные сбросы, то для нормализации экологической ситуации потребуется несколько десятилетий. Это подтверждается, например, тем, что пестициды в осадках или донном иле сохраняются десятки лет, а микробиологический распад пластмасс в воде длится в среднем 400—500 лет. Большой вред нанесен осушением заболоченных прибрежных зон, которые долгие годы были своеобразным коллектором вредных стоков. В результате осушения все вредные вещества переходят в морскую воду.

С целью сохранения чистоты морей 17 стран Средиземного моря в 1976 г. взяли на себя обязательства по контролю за состоянием водных ресурсов. В настоящее время этот контроль осуществляет ООН. В 1987 г. сдан в эксплуатацию крупный комплекс по очистке сточных вод в Марселе, подготовлен к пуску в Барселоне, намечается ввод подобного комплекса в Афинах. Ведется работа по кооперации и других морских держав.

Специалистами решены многие вопросы, связанные с контролем состава сточных вод и содержания в них пестицидов; наиболее трудной остается проблема разработки методов контроля за смывом в море фосфорных и азотных удобрений. За последние годы перед развитыми странами возникла проблема: что делать с вредными для всего живого ядовитыми и радиоактивными отходами. По окончании второй мировой войны этому не уделяли должного внимания ни в Европе, ни в США. Однако в начале 70-х годов ситуация

резко изменилась, когда на берегу Канала любви у Ниагарского водопада было обнаружено 20 тыс. т ядовитых химических отходов. Из этой зоны было эвакуировано 2,5 тыс. человек, отмечены повышенная заболеваемость раком и уродства у младенцев. Этот факт привлек внимание официальных органов и общественности к проблеме уничтожения и захоронения вредных отходов. Только в 1985 г. Американское агентство по защите окружающей среды насчитало 21 512 потенциально опасных мест хранения и 1750 мест хранения, которые необходимо было незамедлительно обезвредить.

Подобная опасность существует и в Европе. С 1980 г. в Голландии зарегистрировано 4300 случаев заражения местности. В ФРГ таких зон около 35 тыс., в Великобритании заражено 10 тыс. га земель. На территории металлургического комплекса «Хобокен-Оверпельт» (Бельгия) рассеяно более 530 т чистого мышьяка. Под воздействием общественности промышленные страны принимают соответствующие законы, однако не прекращается транспортировка и захоронение отходов на территории ряда африканских государств. Например, фирма «Интерконтра» (Швейцария) и фирмы «Бис-экспорт — импорт» и «Хобдей» (Великобритания) заключили договор с Гвинеей-Бисау на предоставление участка площадью 400 га для захоронения высокотоксичных веществ. В начале 1988 г. 22,5 млн. т отходов должны были быть складированы в Африке — в Гвинее-Бисау, Бенине, Конго, Джибути.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ И ВОДЫ СРЕДСТВАМИ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

В настоящее время для повышения урожайности применяют различные химические средства. Часть их предназначена для борьбы с возбудителями грибковых заболеваний, бактериями, вирусами и нематодами (червями). Серьезная проблема — заболевания корневой системы растений, например ложная мучнистая роса кукурузы и сорго. В последнее время появились почвенные фунгициды для защиты корневой системы. Отдельные химические соединения очень эффективны при обработке семян, при этом уничтожаются занесенные или существующие в них микроорганизмы. Для борьбы с таким опустошительным заболеванием, как пирикулярриоз риса, широко применяют химикаты системного действия (трициклазол, беномил, тиофенатметил).

В экономически развитых странах организовано крупномасштабное производство пестицидов. Общая стоимость пестицидов, произведенных в 1980 г., составила около 10 млрд. долларов, причем на долю США приходилось 35,5 % общего производства; ФРГ — 23,3 %, Швейцарии — 11,1 %; Великобритании — 9,2 %; Франции — 8,3 %; Японии — 3,9 % и других стран — 8,8 %. В настоящее время в различных странах производится более 100 наименований пестицидов, которые применяют для уничтожения вредителей, а также патогенных микробов.

Однако количество пестицидов, потребляемое различными странами, неодинаково. В 1979—1980 гг. в Японии потреблялось пестицидов 3000 г/га, в США — 1500 г/га, а в Индии — 330 г/га. Эти цифры средние, и они, как правило, не отражают интенсивности использования пестицидов на отдельных территориях. Например, в Индии при общей посевной площади 165 млн. га только 75 млн. га обрабатывают пестицидами. Из зерновых культур наиболее интенсивно обрабатывают рис (1—2 раза в сезон). Незерновые культуры обрабатывают более интенсивно — хлопчатник в среднем опрыскивают 7—12 раз в сезон, виноградники — 10—15 раз. В Индии около 50 % всех пестицидов распыляется только над 5 % обрабатываемых площадей. При этом пестициды наиболее сильно влияют на среду обитания.

Различны и пути проникновения вредных веществ в почву и воду. При обработке поверхности листьев часть химикатов попадает в почву и водоемы, стекая с листьев в процессе обработки или при смывании дождем; возможно рассеивание их ветром. Испарившиеся химикаты поглощаются облаками и могут выпадать с осадками за сотни километров от места выброса. Отдельные гербициды, фунгициды, инсектициды и фумиганты вносят в почву или в воду (например, при выращивании риса). При этом интенсивность смыва с листьев отдельных пестицидов усиливается под действием кислотных дождей. На продолжительность удержания химикатов в поверхностном слое почвы может сильно влиять кислотность осадков.

Попадание пестицидов в окружающую среду при определенных условиях (неконтролируемом вводе, нарушении технологии применения, недостаточной предварительной проработке оптимального состава и др.) может привести к нежелательным последствиям. С целью сокращения попадания химикатов в водные бассейны и почву в последние два десятилетия проведены исследования по применению

биологических средств защиты растений, а также химических способов. Загрязнение почвы и воды можно значительно уменьшить следующим образом:

применять вещества с более высокой биологической активностью, что сокращает их расход на единицу площади, а также вещества, которые не сохраняются в почве и воде;

не вносить на поля «бесполезной» химии, т. е. применять только биологически активный ингредиент;

использовать наиболее безопасные составы, содержащие минимальное количество растворителей и вспомогательных веществ;

применять при внесении капельный метод, электростатическое осаждение и др.;

вводить активный компонент только в ту часть растения, которая поражена болезнью.

Для полного испытания пестицидов, как правило, необходимо не менее 2 лет. В качестве примера можно привести стандартную программу испытаний по вымыванию активного компонента. Эти испытания обычно проводят на почвах трех видов. Сначала исследуют модельную систему в лаборатории при экстремальных «погодных условиях» (например, количество осадков 200—500 мм за несколько дней). Если при этом остатки вещества еще находятся в элюате, то после этого следует провести испытания, более близкие к природным, — эксперимент проводят в лизиметре или в полевых условиях. Способность вещества вымываться из почвы сильно зависит от продолжительности его пребывания в почве, что связано с ее кислотностью, процессами адсорбции или протеканием ряда химических реакций (гидролиза, окисления), в результате которых возможно изменение свойств. Эксперименты по вымыванию таких остатков — сложная аналитическая задача, так как необходимо наблюдать не только за исходным веществом, но и за продуктами его превращения. Для этого широко применяют современные методы физико-химического анализа.

При исследовании метаболизма пестицидов в организме используют меченые соединения, обычно радиоактивную метку. Полученные данные дополняют результатами исследований действия пестицидов на окружающую среду. Обычно изучают влияние продукта на функции почвы и проводят токсикологические исследования на организмах, живущих в почве и воде. Влияние на функции почвы может выражаться в изменении интенсивности процессов дыхания, фиксации атмосферного азота или нитрификации.

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И МАТЕРИАЛЫ

Влияние кислотных дождей на конструкционные материалы стало очевидным в последние 30—40 лет. За этот период такие памятники культуры, как Акрополь в Греции, пострадали сильнее, чем за все время своего существования. В Лондоне разрушаются Тауэр, Вестминстерское аббатство. В последние 200—300 лет на несколько сантиметров размыт слой портландского цемента.

В мае 1988 г. в Стокгольме была открыта необычная выставка — фасад Национального археологического музея был затянут грязно-серым полотном, а перед входом в музей поставлена бесформенная копия статуи Карла XII. Мрачно воздетая рука короля выражала отчаяние, которое должно охватить людей при ознакомлении с экспонатами.

Экспонаты свидетельствовали о разрушении церквей и статуй под действием промышленных выбросов. Особенно страдают соборы на о. Готланд. Пройдя через мертвый лес, посетитель попадает в интерьер церкви с витражами, изъеденными кислотными дождями. Такая картина становится обычной для всех регионов с развитой промышленностью. Разрушения часто объясняют промышленной деятельностью: в Венеции — крупного нефтеперерабатывающего и химического комплекса Порто-Маргеро, в Кёльне — Рурского промышленного бассейна.

Первые публикации о разрушениях церковных сооружений появились очень давно: в 1880 г. вышла книга А. Гейке, посвященная разрушению соборов Эдинбурга, а в 1903 г. — книга Дж. П. Мэррилла о разрушении строительного кирпича. Однако к этим публикациям не было проявлено должного внимания; частные же решения, предпринятые в последние 70—80 лет, не привели к серьезным изменениям экологических ситуаций. Только в настоящее время стали очевидными потери и огромный экономический ущерб от разрушения зданий.

Чтобы сохранить памятники старины, требуется кардинальное изменение чистоты воздушного бассейна. В октябре 1987 г. Гутенбергским университетом был проведен в Шведском институте в Риме международный симпозиум, посвященный консервации и реставрации при сохраняющемся уровне загрязнений. Нередко после реставрации процессы разрушения ускоряются. Повышается и скорость разрушения конструкционных материалов. Исследования, проведенные

в Спрингфилде (Иллинойс, США), показали, что скорость коррозии в городе в три раза выше, чем в сельской местности. Для прогнозирования продолжительности эксплуатации конструкционных материалов в условиях кислотных дождей и сопутствующих газов необходимы количественный учет многих факторов и знание механизмов повреждающего действия.

АТМОСФЕРНАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

Для определения уровня воздействия загрязнений используют зависимость в координатах «концентрация — повреждение». Скорость порчи материала, как правило, рассматривается во времени (рис. 12). Данные о воздействии различных химических веществ, содержащихся в атмосфере, на ряд изделий из металла приведены в табл. 21. Чтобы картина была более полной, необходимо учитывать общее количество данного материала в народнохозяйственной практике, его стоимость, трудоемкость получения, химическую стойкость, ожидаемую продолжительность нахождения в процессе эксплуатации. Соответствующие, так называемые индексы важности, для ряда наиболее широко используемых материалов приведены ниже:

Материал	Индекс важности	Материал	Индекс важности
Цемент и бетон	582	Краска	
Кирпич	151	карбонатная	10
Строительный камень	108	силикатная	111
Стекло (строительное)	97	Дерево	10—18
Пластики	92	Цинк	17
Алюминий	24—57	Медь	17
		Бумага	9—14

Под алюминием подразумевают все используемые виды



Рис. 12. К определению разрушающего действия на материал и сокращения срока службы изделия t :

1 — уровень окончательного разрушения; 2 — суммарное повреждение от климатических факторов и кислотных дождей; 3 — повреждение в отсутствие кислотных дождей

Таблица 21. Повреждаемость изделий из металла под действием химических соединений, присутствующих в атмосфере

Вещества и соединения	Серебро	Медь	Бронзы	Сталь	Олово	Свинец	Цинк	Никель	Алюминий
Вода	Н	Н	Н	В	Н	Н	Н	—	Н
Диоксид углерода	Н	Н	Н	Ср	О	Ср	Ср	Н	О
Аммиак	Ср	Ср	Н	Ср	Н	Н	Ср	—	Н
Диоксид азота	—	О	О	О	Н	О	О	Ср	Ср
Сероводород	В	—	Ср	Ср	—	Н	О	—	Н
Диоксид серы	Н	Н	Н	Н	Н	О	В	О	Н
Хлориды	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Ср	Ср	Н
Формальдегид	О	Н	О	—	О	Н	В	Н	Н
Органические кислоты	—	Ср	Ср	Н	О	В	О	О	—
Озон	Ср	Ср	О	Н	Н	О	О	Ср	О
Пероксид водорода	О	О	О	О	О	О	О	О	Ср

Примечание. Повреждаемость: В — высокая, Ср — средняя, Н — низкая, (—) — нечувствительны, О — отсутствуют данные.

(в том числе анодированный), под медью — также и бронзы. В практике наибольшее внимание уделяется трем группам материалов — металл (в основном нержавеющая сталь и оцинкованное железо), строительный камень и поверхностные покрытия (краски, лаки, полимеры). Некоторые рекомендации по их защите даны в табл. 22.

Основными повреждающими веществами являются катион водорода H^+ , диоксид серы, оксиды азота, формальдегид, озон, пероксид водорода. Их повреждающее действие непосредственно обусловлено интенсивностью каталитических реакций с участием металлов, а также синергизмом. Долгое время считали основным повреждающим веществом в городе диоксид серы и серную кислоту. Однако исследованиями, посвященными разрушению гранита под действием кислотных дождей в городских условиях, установлено разрушающее действие и оксидов азота, которые в городах образуются в результате выхлопов автомобилей, дымов котельных и ТЭЦ.

При разрушении материалов необходимо учитывать также пористость (чем выше удельная поверхность, тем больше сорбированных газов кислотного характера), конструкционные особенности, например наличие на поверхности выемок, которые являются коллекторами кислотных осадков, а также условия эксплуатации — подверженность материала воздействию света, ветров и др.

Таблица 22. Действие атмосферных загрязнений на металлы, строительный камень и покрытия

Материал	Тип повреждения	Основные повреждающие вещества	Сопутствующие факторы	Метод оценки повреждений	Защитные мероприятия
Металлы	Коррозия, пятнистость	Диоксид серы и другие кислые газы	Влажность, соли, аэрозоли	По потере массы после удаления коррозионного слоя, снижению прочности, изменению характеристик поверхности	Окраска или плакирование, замена коррозионно-устойчивыми материалами, создание защитной атмосферы
Строительный камень	Поверхностная эрозия, образование черной корки и наростов, механическое разрушение	То же	Сажа, влажность, колебания температуры, вибрация, микроорганизмы, диоксид углерода	По потере массы, изменению цвета, анализ поверхности химическими методами и ИК-спектроскопией	Чистка, импрегнация смолами, частичная замена, создание защитной атмосферы
Краски и полимерные покрытия	Поверхностная эрозия, обесцвечивание, шелушение, растрескивание	Диоксид серы, озон	Влажность, УФ-излучение, аэрозоли, микроорганизмы, механические повреждения	По потере массы, изменению характеристик поверхности, метод термографии	Перекраска

Для процессов атмосферной коррозии характерно несколько основных видов взаимодействий:

сухая поверхность — газové примеси; скорость процессов определяется кинетикой сорбции кислых газов и их последующим растворением с образованием кислот;

влажная поверхность — газové примеси; скорость процесса лимитируется растворением газа в слое воды, образованием кислоты и скоростью ее взаимодействия с поверхностью металла;

сухая или влажная поверхность — мелкодисперсные частицы; особенности их действия связаны с осаждением твердых частиц кислотного характера на поверхности с последующим образованием кислот при взаимодействии с влагой;

прямое действие катионов H^+ , содержащихся в осадках.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ И ГАЗОВ НА МЕТАЛЛЫ

При воздействии осадков и газов наиболее часто наблюдается равномерная коррозия, вследствие чего уменьшается толщина листа. Скорость коррозии можно охарактеризовать ее глубиной P , т. е. глубиной проникновения коррозионного разрушения в металл (в мм) за единицу времени (1 год). Для определения потери массы применяют массовый показатель коррозии K , равный массе металла (в г), превращенного в продукты коррозии за единицу времени t единицы его поверхности. Эти два показателя связаны простым выражением:

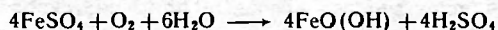
$$P = (8,76/\gamma) K$$

где γ — плотность металла.

При рассмотрении химической коррозии материалов основное внимание уделяется связи климатических факторов и уровня воздушных загрязнений со скоростью поверхностных процессов, выражаемых, в частности, показателями P и K .

Особенностью реакции диоксида серы с поверхностью нержавеющей стали является ее автокаталитический характер — скорость адсорбции газа возрастает по мере протекания коррозионных процессов и повышения атмосферной влажности. На поверхностях, покрытых ржавчиной, при относительной влажности воздуха 70 % диоксид серы адсорбируется в коррозионном слое. Вступая в реакцию с водой, он переходит в сернистую кислоту, которая постепенно окисляется до серной. При исследовании действия топочных дымов

обнаружено ускорение коррозии под действием мелкодисперсных частиц сажи, причем ее интенсивность повышается с увеличением степени дисперсности. При ржавлении сначала образуется сульфат железа (II), который с участием O_2 гидролизуется до гидроксида:



Образовавшаяся кислота вступает в новый цикл. На границе раздела фаз металл — ржавчина сульфат-анионы образуют «группы», которые медленно диффундируют в коррозионный слой. Рентгеноструктурным анализом установлено, что основным компонентом ржавчины является $FeSO_4 \cdot xH_2O$. При коррозии железа образуются нерастворимые в воде соединения, которые создают защитную корку.

Иначе протекает коррозия поверхности цинка и оцинкованного железа. В атмосфере с невысокими влажностью и содержанием диоксидов азота и серы в течение первого месяца эксплуатации на поверхности образуется пленка, основными компонентами которой являются оксид и гидроксид цинка. При этом потери массы не наблюдаются, поскольку указанные соединения плотно прилегают к поверхности и не смываются дождями. В дальнейшем структура окисленного слоя изменяется, часть соединений переходит в карбонаты и, реагируя с диоксидом серы, превращается в растворимый сульфат. Обе эти соли смываются дождем с поверхности, причем интенсивность смыва пропорциональна кислотности дождя.

Реакция диоксида серы с оксидом и гидроксидом цинка при достаточно высокой влажности протекает очень быстро, каждой растворившейся молекуле диоксида соответствует прореагировавшая молекула цинка. В результате испытаний в камерах установлено, что скорость коррозии (по потере массы) зависит от скорости омывания поверхности воздушной смесью, от влажности поверхности и влажности воздуха, от кислотности поверхностной влаги.

Таким образом, каждая молекула соединения цинка в коррозионном слое реагирует в отношении 1 : 1 с O_2 и в отношении 2 : 1 с катионом H^+ ; карбонаты цинка достаточно хорошо растворимы в дожде, имеющем pH 5,6 (за счет растворенного диоксида углерода).

Непрерывный контроль за составом влаги, стекающей с контрольных поверхностей оцинкованного железа, позволил количественно оценить влияние отдельных факторов: 30 % карбонатов цинка из коррозионного слоя теряется в резуль-

тате реакции с диоксидом серы с образованием сульфата и быстрого растворения в дожде, 20 % — за счет реакции с катионами H^+ кислотного дождя и 50 % — вследствие растворения самих карбонатов в дождевой воде. Исследования патины статуи Свободы в Нью-Йорке показали различие в ее составе на разных участках поверхности. Северо-восточная часть статуи более подвержена действию осадков и патина состоит в основном из брохантиста $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и антлерита $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Вследствие определенного направления ветров на юго-западной стороне статуи осадков выпадает меньше и там состав патины иной — помимо брохантиста содержится большое количество малахита $\text{CuCO}_3 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В настоящее время установлена важная роль оксидов азота в коррозионных процессах. Испытания в камерах различных металлов, которые обрабатывали диоксидом азота и аэрозолями азотной кислоты, показали наличие процессов, аналогичных тем, которые протекают при действии диоксида серы. Отличием является возникновение синергического эффекта. В случае нержавеющей стали, цинка и меди при действии 3,0 м. д. диоксида азота и 1,3 м. д. диоксида серы скорость коррозии невелика, однако смесь этих оксидов в таких же концентрациях (при влажности воздуха 50 %) увеличивает скорость коррозии в 10^2 — 10^3 раз. Синергическим действием указанных оксидов объясняется интенсивная коррозия контактов в электротехнических устройствах (образование серной кислоты в реакции SO_2 с NO_x во влажной атмосфере) и алюминиевых сплавов.

Скорость растворения гидроксидов металлов на корродируемой поверхности синергически возрастает в смесях азотной, серной и муравьиной кислот. При оценке возможной атмосферной коррозии необходимо учитывать локальные условия. Систематические трехлетние испытания образцов углеродистой стали на южной окраине Осло (15 станций, 165 образцов) показали, что скорости коррозии различаются в 3 раза в зависимости от локальных концентраций загрязняющих веществ, в первую очередь диоксида серы, и от кислотности дождей.

Статистический анализ процессов коррозии металлов (Сент-Луис, сеть станций на расстоянии 5—44 км от центра города) показал, что скорость коррозии в основном определяется температурой и влажностью воздуха, скоростью ветра, концентрацией диоксида серы, общим количеством и кислотностью осадков. Практически не влияют concentra-

ция озона, содержание сульфатов и нитратов в аэрозолях, а также оксиды азота в отсутствие диоксидов серы. Скорость коррозии сильно повышается при наличии близлежащих водоемов.

Контроль за коррозией нержавеющей стали и оцинкованного железа в Мельбурне (Австралия) показал, что скорость коррозии в центре города вдвое выше, чем в менее загрязненных городских районах; при этом решающее значение имеет степень увлажненности корродируемых поверхностей. На станции, расположенной на расстоянии 25 м от моря, скорость коррозии стали была в 9 раз, а оцинкованного железа в 3,3 раза выше, чем тех же материалов на станции, удаленной от побережья на 250 м.

При прогнозировании скорости поверхностной коррозии металлических сооружений необходимо учитывать степень нагревания отдельных частей и диссипацию тепла от локальных зон нагревания в соответствии с теплопроводностью материала.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ НА СООРУЖЕНИЯ

Повреждение поверхности зданий под действием климатических факторов и химических веществ, присутствующих в атмосфере, связано не только с изменением прочности материалов, но и с ухудшением внешних качеств сооружений (изменяются цвет или окраска вследствие образования новых минералов). Растворимость карбонатных пород в дегазированной дистиллированной воде (рН 7) невелика, однако при насыщении ее углекислым газом и образовании угольной кислоты (рН 5,6) скорость растворения сильно возрастает. При наличии сажи в атмосфере не только изменяется цвет объектов, но и ускоряется кислотное разрушение материала. Отрицательное биологическое действие на здания и сооружения связано в первую очередь с ростом водорослей, грибов и лишайников. Они проникают в микротрещины и выделяют химические соединения, которые разрушают породу и изменяют ее цвет. Процессы природного разрушения, химические и биологические, часто протекают одновременно и приводят к синергическим негативным последствиям.

Скорость поверхностной эрозии ряда исторических памятников за период 1718—1980 гг. под действием кислотных дождей оценена английскими учеными. Средняя скорость составила 0,078 мм/год.

Экспериментальные исследования известняка с использованием различных методов контроля (содержание Ca^{2+} в смы-

ваемой воде, спектральные исследования поверхности и потери массы) дают близкие результаты — соответственно 0,014, 0,013, и 0,016 мм/год. При годовом количестве осадков 80—100 см скорость разрушения поверхности составляет 0,02—0,04 мм/год. Особенно большая потеря массы характерна для свежих образцов известняка, через 1—2 года скорость эрозии становится постоянной и достигает приведенных выше значений. Растворение поверхности известковых пород связано с наличием катионов H^+ , которые входят в состав кислотных дождей, а также образуются при растворении CO_2 в воде. Растворение происходит по реакции:



В интервале рН 5,6—11 растворимость кальцитов является функцией растворенного количества углекислого газа, поэтому наблюдается пропорциональность разрушения поверхности с годовым количеством осадков и содержанием в них растворенного диоксида углерода. При рН менее 5,5 скорость разрушения пропорциональна концентрации катионов H^+ в осадках. Перевод карбоната с поверхности в раствор сопровождается последующей перекристаллизацией и образованием гипса по реакции с диоксидом серы. Вода достаточно хорошо проникает в известняк — при давлении 0,3 МПа она проникает в образец со скоростью 0,01 см/с; очень быстро (всего за 13 с) вода, проникающая в поры известняка, насыщается кальцием.

Гипс образуется в результате реакций диоксида серы на увлажненной поверхности, а также с растворенным карбонатом. На выветриваемых поверхностях обычно образуются твердая корка гипса и наросты. Для количественного анализа гипса применяют химические методы, рентгенографию, ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию. При экспозиции мраморных брикетов в реальных условиях максимальная скорость эрозии составляет 200 мкг/см², для известняка она в 2—3 раза выше, что связано с высокой пористостью и повышенной адсорбционной способностью относительно диоксида серы. Наличие сажи сильно ускоряет процессы разрушения по двум причинам: с одной стороны, она содержит много кислых компонентов и при их растворении повышается локальная кислотность, с другой стороны, они хорошо адсорбируют влагу и диоксид серы.

Экспериментами установлено, что при периодическом удалении сажи с мраморных поверхностей скорость поверхностного разрушения уменьшается на 30 %. Анализ разру-

шения памятников позволил выявить ряд интересных особенностей. В городах скорость разрушения составляет (для мрамора) примерно 3,5 мм за 100 лет, а в сельской местности не выше 0,5 мм. Быстрее разрушается верхняя часть. Скорость разрушения монументов в большей степени связана с локальным распределением загрязняющих веществ. Замеры показывают, что концентрация CO_2 различается в 2—3 раза по сторонам улиц и в 4—5 раз от основания до крыш зданий. Концентрация его в центре Чикаго на уровне тротуара и высоте 30 м различается в 1,5—3 раза. Для зданий скорости выветривания и химической модификации зависят от направления ветра и смачиваемости отдельных стен; иногда они различаются в 20 раз

Выделяют три типа поверхностей: подверженные активным стокам во время осадков (белые, поверхность состоит из перекристаллизованных кальцитов и гипса в небольшом количестве), серые (умеренное воздействие водных потоков, покрыты тонким слоем копоти и тонкой гипсовой прослойкой), черные (в углублениях имеют равномерный слой толщиной 1—10 мм гипса и кальцитов с большим процентом диспергированной сажи)

ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОТНЫХ ДОЖДЕЙ И ГАЗОВ НА СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ

Устойчивость покрытий определяется межфазным взаимодействием покрытия с основным материалом. Большинство красок, а также латексы достаточно проницаемы для газов и влаги, поэтому при диффузии возможны гидролитические и окислительные превращения покрытия с изменением его прочности и хрупкости.

При нанесении краски на дерево большое значение имеют адгезионные свойства поверхности. Дерево достаточно быстро стареет под действием влаги — воздействие дождей с pH 5,6 в течение 4-х недель в несколько раз снижает адгезионные свойства. Практические исследования проведены с кислотными аэрозолями (pH 2,0), имитирующими кислотный туман. Кратковременная обработка в течение нескольких часов вдвое снижает адгезионный показатель, аналогичное воздействие на древесину возможно и при диффузии катионов H^+ через покрытие. При непосредственном действии кислотных дождей на краски наблюдается белесость покрытия, что обусловлено выщелачиванием и химическими реакциями катиона H^+ с наполнителями основного характера (тальк,

каолин, барит и др.). В результате нарушения композиционного состава ускоряется вымывание пластификаторов и ингибиторов, уменьшается эластичность покрытия, оно легко растрескивается, и наблюдается эрозия локального характера. Кислотные дожди, попадающие на границу краски — покрытие, ускоряют процесс отслаивания. Экспериментально доказано ускорение вымывания кислотными дождями наполнителей под действием УФ-излучения.

Влажность в сочетании с УФ-излучением можно считать основным повреждающим фактором. При этом происходит разрыв связей С—С в полимерном связующем (это снижает механическую прочность) и параллельно протекают реакции сшивки полимерных молекул. В последнем случае возрастает хрупкость материала, вследствие чего он растрескивается. Чувствительность акрилатов к УФ-излучению выше, чем полиуретановых красок и эпоксидов. Неорганические пигменты могут выступать не только как фотостабилизаторы, но и ускорять реакции фотодеструкции полимера.

Не менее важны для деструкции покрытий процессы термо- и фотоокисления полимерных компонентов. Образование свободных радикалов приводит к цепному окислению, при этом снижается молекулярная масса или молекулы сшиваются, что обычно сопровождается повышением хрупкости и снижением механической прочности. При повышенных температурах протеканию этих реакций способствует вымывание или испарение с поверхности ингибиторов и пластификаторов. Нельзя исключить и возможные реакции с участием синглетного кислорода, особенно при фотооблучении полимеров и наличии красителей в их составе. Старение полимеров происходит и под действием озона (ниже будут рассмотрены реакции озона с ненасыщенными и насыщенными карбоцепными полимерами и их влияние на качество полимерных изделий).

На разрушение красок влияют также диоксид серы и оксиды азота. Высыхание масляных красок сильно замедляется даже при относительно невысоких концентрациях диоксида серы в окружающем воздухе. Скорость диффузии диоксида серы в полимер на порядок превышает скорость проникновения атмосферного кислорода, азота или диоксида углерода. Смесь диоксида серы и кислорода при наличии УФ-излучения способствует 100 %-й сшивке молекул полиэтилена и 75 %-й — полипропилена. Оксиды же азота не инициируют сшивки, однако в результате взаимодействия их с полимером группа —NO_2 входит в полимерную цепь.

При действии газов проявляются синергические эффекты — диоксид серы ускоряет старение нейлона-66, слабо влияет на деструкцию полистирола, однако в присутствии диоксида азота скорость сшивки резко возрастает. В разных условиях полимеры неодинаково реагируют на атмосферные примеси. Как правило, диоксид азота — сильный синергический агент для всех процессов порчи красок и покрытий. Только для полиуретановых пленок эффект диоксида серы по снижению прочности в результате сшивок мало отличается от действия смеси с оксидами азота.

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ПРОЦЕСС СТАРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

В настоящее время полимерные материалы широко применяют во всех отраслях народного хозяйства, они заменяют многие традиционные материалы в технике. Полимеры разрушаются прежде всего в результате термоокислительной деструкции. Кислород реагирует с полимерной молекулой, при этом образуются свободные радикалы, и далее активно развивается процесс цепного свободнорадикального окисления. Для предотвращения процессов старения полимеров широко используют ингибиторы (пространственно-затрудненные фенолы, амины, серосодержащие соединения) — соединения, препятствующие развитию цепных реакций. Старение полимеров в присутствии кислорода может ускоряться под действием света, поэтому на практике часто используют светостабилизаторы. Значительная часть полимерной продукции представляет собой каучуки, резины и покрытия, в основе которых лежат полимеры с ненасыщенными (как правило, двойными) $C=C$ -связями. Вследствие реакции с озоном резко меняются механические и другие физико-химические свойства эластомеров. Изделия становятся хрупкими, меняются их цвет, электростатические свойства. Процесс распада сопровождается новыми сшивками, и структура полимера кардинально меняется.

Особенно вреден озон для резинотехнических изделий, в первую очередь для автомобильных шин, которые подвергаются периодическим нагрузкам. В шинах часто наблюдается локальный перегрев, в результате чего интенсифицируются деструктивные процессы, изменяющие исходную структуру и снижающие работоспособность шин.

Озон, как правило, действует только на небольшой поверхностный слой изделия толщиной в несколько микрон. Однако результат этого действия крайне негативен — даже

при концентрации озона в воздухе 2—4 м. д. интенсивно растрескивается поверхность изделия, резко снижается механическая прочность, и изделие становится непригодным для использования. Для предотвращения растрескивания изделия под действием озона применяют антиозонанты, например парафенилендиамин и его аналоги.

При кажущейся простоте решения проблемы защиты изделий от действия озона необходимо знать поведение антиозонантов в них. Во-первых, он может активно вымываться органическими растворителями и водой; кроме того, процесс диффузии при повышенных температурах достаточно существен. Испарение и вымывание антиозонанта из поверхностного слоя — причина снижения длительности защитного действия. Очень важны также процессы адсорбции антиозонантов на поверхности технического углерода (сажи), который добавляют в резину. Это приводит к уменьшению реально вводимых концентраций и снижению скорости диффузии вещества к поверхности.

Глава 7

ПОРАЖЕНИЕ ЛЮДЕЙ АНТРОПОГЕННЫМИ ЗАГРЯЗНЕНИЯМИ

ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ЗДОРОВЬЕ ЛЮДЕЙ

Человечество долго не осознавало ту большую опасность, которая возникла в результате индустриального бума в XX веке. Постоянная потребность в источниках энергии (электростанции, котельные, двигатели внутреннего сгорания) вошла в противоречие с экологической ситуацией, которая особенно опасна для городского населения, где уровни загрязнений во много раз превышают предельно допустимые. Например, в Лондоне концентрация озона в 3 раза выше предельной для человеческого организма.

Впервые массовое поражение людей антропогенными загрязнениями было зафиксировано в США в 1948 г. (г. Донора, Пенсильвания). Неожиданной оказалась ситуация в Лондоне в период 1948—1962 гг., когда число смертных случаев значительно превысило статистический показатель (табл. 23). Аналогичные ситуации в 1950—1960 гг. возникали и в Нью-Йорке, смертность возрастала на 4—20 %. При сильноокислом тумане с высоким содержанием аэрозолей

Таблица 23. Показатель смертности населения в Лондоне (абсолютное превышение среднего уровня) и уровни загрязнений

Месяц и год	Абсолютный прирост смертности, %	Среднесуточные концентрации, мкг/м ³	
		твердых аэрозолей	диоксида серы
Ноябрь, 1948	750	2780	2150
Декабрь, 1952	4000	4460	3830
Январь, 1956	1000	2830	1430
Декабрь, 1957	750	2417	3335
Январь, 1959	250	1723	1850
Декабрь, 1962	700	3144	3843

(концентрации 150—500 мкг/м³) можно ожидать повышение смертности до 6 % по сравнению со средним показателем. В результате анализа, проведенного в лондонских госпиталях, установлено, что серьезные осложнения у более чем 1000 человек с хроническим бронхитом периодически возникают при концентрации диоксида серы 500—600 мкг/м³ и аэрозолей 250—500 мкг/м³.

В США и Канаде проведены массовые обследования дыхательного тракта у детей в летних лагерях. Результаты неутешительны — выявлены отклонения при среднесуточной концентрации диоксида серы более 20 мкг/м³, особенно при высоком содержании озона (150 б.д.). При длительном воздействии озона (120 б.д.) у 5 % детей наблюдались отклонения в легких.

Крайне тяжелая экологическая обстановка в Лос-Анджелесе, где в середине 40-х годов вследствие обильных выбросов в день выпадало 400 т пыли, а воздух был задымлен. Наблюдались самые высокие концентрации озона и продукта фотохимического окисления летучих углеводородов — пероксиацетилнитрата, а также оксидов азота от выхлопных газов автомобилей. В течение 187—212 дней в году жители страдали раздражением глаз и органов дыхания.

В котловинах городов (например, Лос-Анджелес, Кемерово, Алма-Ата, Ереван) наблюдается температурная инверсия, в результате чего не происходит естественного перемешивания масс воздуха, и в нем аккумулируются вредные вещества. Проблема фотохимического смога существует и в других крупных городах, где преобладает солнечная погода (Токио, Сидней, Мехико, Буэнос-Айрес и др.).

По данным ВОЗ, 80 % всех болезней обусловлены экологической напряженностью. В настоящее время растет детская смертность и смертность мужчин трудоспособного возраста.

В СССР финансовый ущерб из-за утраты трудоспособности вследствие болезней ежегодно исчисляется несколькими миллиардами рублей.

Серьезной является и проблема озонного слоя атмосферы. Среднегодовое уменьшение озонного слоя над Европой, которое составляет около 3 % в год, на первый взгляд кажется незначительным. Однако в действительности такое уменьшение означает появление в Европейской части СССР новых раковых больных (7—9 тыс. в год).

В последние годы медицина все чаще имеет дело с необычными заболеваниями. В клиники поступают больные с воспаленной кожей, словно обожженной кипящим маслом, с полиаллергией, реагирующие на множество пищевых веществ, младенцы, не переносящие молоко матери. Возрастает число аллергических и аутоиммунных поражений. Резко возросли токсические поражения печени, особенно в районах Средней Азии.

При изучении зависимости между состоянием среды обитания и генетическими заболеваниями обращает на себя внимание уязвимость нервно-психической функции человека. По минимальным оценкам, примерно у 10 % населения нашей страны, т. е. у почти 30 млн. человек наблюдаются нарушения психики.

Городское население страдает и от свинца, который образуется в двигателях при сгорании этилированного бензина. При неконтролируемом выхлопе автомобильный транспорт наносит огромный ущерб здоровью, о чем свидетельствует следующий факт: при сокращении продажи бензина в Сан-Франциско на 10 % смертность снизилась на 13,4 %. В Анкаре загрязненность городского воздуха оксидом углерода и другими веществами в 30 раз превосходит допустимые. У новорожденных наблюдаются отклонения в психике, обнаруживаются начальные формы туберкулеза, у взрослых возрастает число легочных заболеваний, у женщин возможны преждевременные роды. Согласно обследованиям населения Японии, в последние 5 лет в результате антропогенного загрязнения каждый третий японец приобрел то или иное заболевание.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для воздушной среды населенных мест приведены в табл. 24.

Таблица 24. ПДК для атмосферы воздуха населенных мест

Вещество	ПДК, мг/м ³	
	максимальная разовая	среднесуточная
Диоксид азота	0,085	0,085
Аммиак	0,2	0,2
Бензол	1,5	0,8
Дихлорэтан	3	1
Метанол	1	0,5
Пыль нетоксичная	0,5	0,15
Сажа (копоть)	0,15	0,05
Серная кислота	0,3	0,1
Диоксид серы	0,5	0,05
Оксид углерода	3	1
Формальдегид	0,035	0,012

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аэрозоли. Размер частиц в аэрозоле зависит от атмосферной влажности и природы антропогенного источника. Крупные частицы образуются в металлургической и цементной промышленности и ряде других производств. При сжигании топлива образующиеся твердые частицы имеют очень небольшой размер (менее $0,05 \cdot 10^{-3}$ мм), они быстро агрегируются в более устойчивые образования размером $(0,05—2,5) \cdot 10^{-3}$ мм. В агрегированном состоянии находится 80 % атмосферных сульфатов.

Частицы малого размера наиболее опасны для здоровья человека, аэрозоли с крупными частицами (в основном состоящие из сульфатов и бисульфатов аммония) сильно влияют на видимость в атмосфере.

В состав аэрозольных частиц входит элементарный углерод (в виде сажи или графита), а также углеводороды, образующиеся при сгорании топлива, и кислородсодержащие органические соединения. Последние являются продуктами фотоокисления летучих органических соединений с участием оксидов азота, обычно это ароматические углеводороды, алифатические олефины с числом атомов $C > 7$, циклоолефины.

В результате атмосферных реакций оксидов азота образуется газообразная азотная кислота, которая нейтрализуется и переходит в нитраты. В конечном счете они адсорбируются аэрозольными частицами или растворяются в каплях

влаги. Количеством адсорбированных сульфатов или кислот определяется вредность аэрозоля.

Диоксид серы через стадию образования кислоты переходит в аммонийную соль — нейтральный сульфат аммония или бисульфит аммония. Анализ кислых аэрозолей показал, что сульфат аммония составляет около 40 %, серная кислота — 60 %. В городах с повышенным загрязнением диоксидом азота в аэрозолях преобладает азотная кислота, при избытке аммиака в атмосфере она отсутствует.

Кислотные туманы. Они образуются при растворении газообразных кислот в каплях воды, насыщенных диоксидом углерода (рН 5,6), и имеют капли размером $(2-5,0) \cdot 10^{-3}$ мм. Наибольшая кислотность зафиксирована в Лос-Анджелесе (рН 1,7—4,0), в крупных промышленных центрах США кислотность (рН) составляет 3,5—7,4. Кислотность туманов в Европе (в ФРГ в городах и на побережье) составляет 3,8—4,2. Соотношение серной и азотной кислот, равное 3 : 1, меняется незначительно. Нейтрализация туманов происходит под действием аммиака или карбонатной пыли.

Концентрации сульфатов (SO_4^{2-}) и H^+ (в пересчете на H_2SO_4) в различных городах Северной Америки приведены в табл. 25.

Высокие концентрации диоксида наблюдаются в тех регионах (долина р. Огайо, США), где находятся металлургические заводы и тепловые станции. В Питтсбурге (США) ежегодно в течение 553—881 ч концентрация диоксида серы превышает 262 мкг/м^3 (100 б.д.). Максимальные одночасо-

Таблица 25. Содержание ионов SO_4^{2-} и H^+ в атмосфере городов Северной Америки

Город	Продолжительность наблюдения, ч	Содержание, мкг/м^3	
		SO_4^{2-}	H^+ (в пересчете на H_2SO_4)
Глазго (Иллинойс)	12	7—48	0—39
Сент-Луис (Миссури)			
лето	1	5—60	0—28
зима	1	3—24	0—12
Хай Пойнт (Нью-Джерси)	6	3—36,6	2,2—17,8
Брукхавен (Нью-Йорк)	3	1—23,7	0,3—10,2
Лос-Анджелес (Калифорния)	12	3—10	0,6—3,2
Торонто (Канада)	24	0—40 (75)	0—19

вые концентрации зафиксированы в Майами (3816 б.д.). Максимальные (750 мкг/м³, или 400 б.д.) концентрации диоксида азота зафиксированы в городах в период интенсивного транспортного движения. Концентрация диоксида азота 250 мкг/м³ (140 б.д.) — обычное явление для больших городов.

Озон. По мнению специалистов, при длительном воздействии концентрации озона 60—80 б.д. достаточно опасны для человека. В США в 1983 г. был проведен широкомасштабный эксперимент (участвовало 906 станций в разных городах), в котором контролировали концентрации озона (максимальная одночасовая концентрация).

Было установлено, что ежедневно действию концентрации 170 б.д. подвержено более 2 млн. человек, концентрации 140 б.д. — 1—2 млн., 130 б.д. — 0,5—1 млн. человек.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОРГАНЫ ДЫХАНИЯ

В процессах взаимодействия с компонентами вдыхаемого воздуха разные зоны дыхательного тракта участвуют неодинаково. Для оценки вредного воздействия небольших доз загрязняющих веществ используют характеристики здорового легкого — его жизнеспособность (объем, интенсивность дыхания, сопротивление потоку воздуха, интенсивность газообмена, частота дыхания и др.) *. Для выяснения реакции легкого на вредные вещества применяют препараты группы холиномиметиков (ацетилхолин, метахолин, карбохолин), которые регулируют бронхоспазм, по их действию можно судить об изменениях в работе органов дыхания. При оценке действия аэрозолей важно знать степень осаждения частиц в разных зонах дыхательного тракта и скорость очищения от них легкого в результате функционирования гладкой мускулатуры и мерцательных колебаний ресничек.

Сульфатные аэрозоли содержат частицы размером $(3-6) \cdot 10^{-3}$ мм и слабо задерживаются носоглоткой. Проникновение аэрозольных частиц во многом сходно с задержанием частиц на влажных фильтрах — хорошо задерживаются частицы средних размеров, а мелкие и крупные — хуже. В носоглотке задерживается 25—40 % аэрозолей, содержащих

* Нами не рассматриваются летальные дозы для человека, которые приводят к необратимым резким изменениям — например, отеку легкого.

частицы размером $(3-5) \cdot 10^{-3}$ мм. В легочную область попадает обычно 20—25 % исходных частиц. Есть большая вероятность попадания через носоглотку в бронхи и бронхиолы и частиц кислотных туманов, имеющих размер $(10-30) \cdot 10^{-3}$ мм.

Основная часть негигроскопичных частиц сульфатных аэрозолей и гигроскопичные частицы размером менее $1 \cdot 10^{-3}$ мм достигают альвеол. Продолжительность очистки от них в различных зонах дыхательного тракта составляет от нескольких часов до нескольких суток. За это время кислые компоненты растворяются и вступают в контакт с поверхностью. Самоочищение дыхательного тракта от твердых частиц может продолжаться от нескольких недель до нескольких лет. Большой вред организму наносит копоть, поскольку на ней сорбируется большое количество кислотных газов, что создает высокие локальные концентрации кислот.

Диоксид серы и в меньшей степени диоксид азота в силу высокой растворимости в зависимости от интенсивности дыхания достаточно хорошо поглощаются верхними дыхательными путями — до 80—95 %. При ротовом дыхании степень задержки меньше. Остаточное количество диоксидов, попадающее в легкое, быстро растворяется в эпителиальной поверхности. При этом скорость десорбции невелика, только 15 % от попавшего количества выдыхается сразу и не более 3 % выводится с выдыхаемым воздухом за 15 мин после прекращения подачи диоксида. Озон, в отличие от диоксидов серы и азота, менее растворим и слабо (не более 40 %) задерживается верхними дыхательными путями, а в легких остается около 10 % озона. Глубина и интенсивность проникновения озона пропорциональны его концентрации в воздухе.

Детально определить повреждающее действие указанных веществ на организм человека невозможно, поэтому нами кратко описаны результаты испытаний на животных.

Летальность дозы аэрозолей серной кислоты определяется видом и возрастом животного; наиболее чувствительны морские свинки, особенно молодые особи: летальный исход наблюдается при концентрации частиц 8000 мкг/м^3 и размере $1 \cdot 10^{-3}$ мм.

Раздражающее действие аэрозолей серной кислоты выше, чем сульфатов. При кратковременном действии нарушается частота дыхания. Наиболее показательны случаи длительного воздействия загрязнений. При концентрации серной кислоты $250-380 \text{ мкг/м}^3$ в течение 2—4 мес. (часовая экспо-

зиция в день) у кроликов и обезьян наблюдается повышенная реакция на ацетилхолин, в последующие 8 мес. их состояние сильно ухудшается и только через 12 мес. стабилизируется активность гладкой мускулатуры.

При воздействии диоксида серы наблюдается как гипертрофия (утолщение и увеличение органов), так и гиперплазия (изменение общего числа клеток в эпителии).

На основании результатов экспериментов с обезьянами сделан вывод, что увеличение клеток на периферии бронхов и усиленное слизеотделение можно считать тестом на патогенез легких. Аналогичные закономерности выявлены для курильщиков. Кислотные аэрозоли нарушают деятельность альвеолярных макрофагов, очищающих легкие от твердых частиц.

Диоксид серы, попадая в легкие, быстро растворяется в крови и распространяется по кровеносной системе. Детоксикация его происходит главным образом в печени под действием ферментов, переводящих сульфит в сульфат, который более безопасен и выводится из организма. Диоксид вызывает бронхоспазм, активизирует слизеотделение, изменяет фагоцитоз. У крыс заметное поражение легких наблюдается при относительно небольших концентрациях (160 мкг/м³, 7 ч/день, 15 дней). У обезьян при длительном воздействии диоксида серы увеличивается число заболеваний раком.

Действие диоксида азота несколько отличается от действия диоксида серы. Проникая в легкие, он может растворяться в кровеносной системе, однако, будучи сильным окислителем, он непосредственно поражает легочные ткани. Высокая скорость проникновения диоксида азота в отдельные части легких установлена экспериментами с меченым (¹³N) диоксидом. В бронхах и альвеолах, проявляются патологические изменения уже при концентрациях, реально наблюдаемых в городах. Симптомы напоминают эмфизему легких, у мышей это наблюдается при концентрации 100 б.д. в течение 6 мес.

Особенно чувствительны к диоксиду азота тонкие чешуйчатые клетки, осуществляющие газообмен, и ресничные клетки в верхней части дыхательного тракта, наблюдается сокращение их числа и активности. В то же время под действием диоксида азота активизируются ферменты легких; у животных с пониженным содержанием витамина Е в рационе функции легких нарушаются гораздо чаще, чем у животных со сбалансированным рационом.

Из изложенного следует, что хорошими протекторами

дыхательной системы при воздействии диоксида азота являются антиоксиданты. Сильный отрицательный синергический эффект возникает при наличии озона. Диоксид азота вызывает не только изменения клеток и тканей, но и понижает бактериальную защиту легких (подверженность инфекциям); нарушаются процессы простагландинового пентабарбиталового метаболизма. Эти отрицательные ситуации возникают при концентрациях диоксида азота 100—250 б.д., что соответствует его концентрации в городах.

В повседневной жизни человек подвержен комплексному воздействию загрязняющих веществ, поэтому особый интерес представляют исследования их синергического действия. Синергический эффект усиления действия диоксида серы в присутствии аэрозолей хлорида железа и сульфата магния обусловлен более быстрой реакцией окисления диоксида в серную кислоту. При совместном действии аэрозолей сульфата цинка, сульфата аммония и озона нарушается синтез коллагена и снижаются защитные свойства легких к инфекциям, диоксид азота усугубляет эти процессы.

Длительное моделирование воздействия смесей диоксидов серы и азота, озона и кислотного аэрозоля (3 года) на собак собак приводит к гиперплазии и потере активности ресничек; повреждение клеток паренхимы продолжается в течение 2 лет по окончании эксперимента.

Действие диоксида серы на дыхательную систему человека аналогично описанному в опытах на животных. У здоровых людей бронхоспазм может наступить при кратковременном (трехминутном) воздействии концентрации выше 750 б.д. (2600 мкг/м^3), а у астматиков даже небольшая концентрация (100 б.д. в результате 10-минутной экспозиции) вызывает приступ.

При небольших концентрациях оксидов азота и серы, а также озона самочувствие может не меняться, однако изменяется активность дыхательной системы.

Контрольными тестами с ацетилхолином установлено, что активность бронхов меняется при концентрации диоксида серы 110 б.д., озона — 250 б.д., диоксида азота — 500 б.д. В случае озона важна физическая нагрузка — в спокойном состоянии (1 ч экспозиции) самочувствие не ухудшается при концентрации менее 300 б.д., при активной физической работе — менее 180 б.д. Систематическое воздействие рассматриваемых соединений независимо от доз приводит к ухудшению активности легких и снижению устойчивости к инфекциям.

КАЧЕСТВО ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В процессе эксплуатации металлических трубопроводов в результате коррозии под действием кислотных дождей в питьевой воде возможно повышение различных токсичных веществ (ртути, железа, меди, свинца, кадмия и др.).

Повышение кислотности воды сильно отражается на концентрации в первую очередь свинца, растворимые соединения которого легко переходят в кровь человека. При концентрациях свинца в воде 5, 10, 25 и 50 мкг/л содержание его в крови возрастает соответственно на 0,02, 0,04, 0,11 и 0,21 мкг/л. Растворенный свинец вызывает тяжелые неврологические заболевания, скорость усвоения его детьми выше, чем у взрослых. При ПДК свинца в питьевой воде в США, равной 50 мкг/л, во многих городских коммуникациях уровень был близок к предельному или превышал его. В Бостоне обследование 524 человек показало, что концентрация свинца в потребляемой воде достигает 210 мкг/л, а в крови — 6—71 мкг/л. Еще более драматическая картина выявилась в г. Глазго (Великобритания), где концентрация свинца менялась в воде в диапазоне 20—720 мкг/л, причем в 17 % всех случаев уровень был выше 300 мкг/л.

Образование растворимых соединений кадмия опасно для человека, особенно для детей. Вторым после питьевой воды путем попадания кадмия в организм человека является неконтролируемое внесение его в почву вместе с удобрениями. Кадмий наиболее эффективно усваивается овощами и табаком, особенно сильно усвояемость возрастает при закислении почв. При регулярно проводимом известковании почв этот путь попадания в организм человека снижается.

Алюминий содержится в питьевой воде (до 3 мкг/л), однако несоизмеримо большее количество его попадает в организм вместе с лекарствами (до 208 мг/день при применении аспирина и антацидов), с пищей (до 25 мг/день). В условиях закисления природных вод и наличия бокситов в отдельных регионах концентрация алюминия в воде может сильно возрастать. Повышенные концентрации Al^{3+} в воде приводят к болезни Альцгеймера. Наиболее часто это заболевание встречается в зонах с наличием бокситов в почвах.

Весьма опасны асбестовые волокна, которые попадают в воду с шиферных крыш и при использовании асбоцементных труб. Большое количество асбеста попадает в воду при разрушении природных минералов (серпантина); по этой причине вода в Сан-Франциско (США) насыщена асбестом —

его содержание превышает 100 млн. волокон/л. Но есть регионы с еще большей концентрацией: в провинции Квебек (Канада) — до 140 млн. волокон/л, в штате Вашингтон — 37—560 млн. волокон/л.

Асбестовые волокна через кишечник легко проникают в кровь и могут приводить к раковым заболеваниям. Исследования, посвященные содержанию асбеста в стекаемой с шиферных крыш воде, показали зависимость растворения его от кислотности осадков. Связь между скоростью закисления озер и грунтовых вод и повышением концентрации асбеста наблюдается для большинства регионов США и Канады.

В условиях крупных городов с развитой сетью водоснабжения обычно качество воды строго контролируется. Ниже приведены предельно допустимые концентрации органических и неорганических компонентов для вод различного назначения:

Ингредиент	ПДК, мг/л	Ингредиент	ПДК, мг/л
По санитарно-токсикологическому лимитирующему показателю			
Анилин	0,1	Свинец (Pb^{2+})	0,1
Бензол	0,5	Стронций	2
ДДТ	0,1	Тетраэтилсвинец	Отсутствует
Динитротолуол	0,5	Формальдегид	0,05
Метанол	3	Флокулянты	0,5
Нитраты (по азоту)	10	Полиакриламид	2
Ртуть (Hg^{2+})	0,005		

В объектах рыбохозяйственного назначения

А. По токсикологическому лимитирующему показателю		Б. По рыбохозяйственному показателю	
Аммиак	0,05	Нефть	0,05
Бензол	0,5	Дихлорфенол	0,002
Медь (Cu^{2+})	0,01	Железо (Fe^{3+})	0,5
Нитрат аммония	0,5	Медь (Cu^{2+})	1
Свинец (Pb^{2+})	0,1	Фенолы	0,001
Сульфат аммония	1	Хром (Cr^{5+})	0,1
		Хром (Cr^{3+})	0,5

В США население 9,6 % поселков негородского типа потребляет воду, содержащую свинец, кадмий и ртуть в количестве, превышающем норму, установленную стандартом. По оценкам экспертов, в обследованных 600 тыс. индивидуальных хозяйствах примерно 25—35 млн. человек периодически потребляют воду, не соответствующую стандартам по содержанию указанных металлов.

В то же время возможны флуктуации концентраций металлов при нарушении непрерывной подачи воды, например

Таблица 26. Растворимость металлов и скорость выщелачивания при подаче озерной воды (Канада) по медным трубопроводам в различных режимах

Источник, режим	рН воды	Длина трубы, м	Концентрация, мкг/л		
			Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Оз. Бейс	6,03	1,8	—	—	—
Динамика (непрерывно)	—	—	5	3	44
Статика (10 дней)	—	—	192	266	765
0—2 ч	—	—	35	21	78
2—24 ч	—	—	6	3	2
Оз. Дикилейк	5,57	5,5	—	—	—
Динамика (непрерывно)	—	—	105	4	500
Статика (10 дней)	—	—	4267	329	2080
0—2 ч	—	—	840	14	7
2—24 ч	—	—	34	2	7
Оз. Хеннилейк	5,47	7,0	44	—	—
Динамика (непрерывно)	—	—	2330	3	690
Статика (10 дней)	—	—	—	270	2565
0—2 ч	—	—	203	15	254
2—24 ч	—	—	3	2	0

в ночной период. В этом случае в утренние часы концентрация металлов может сильно превысить допустимые нормы.

Данные о скорости вымывания металлов из медных водопроводных труб при использовании воды нескольких озер с разной кислотностью приведены в табл. 26. В ходе эксперимента анализировали содержание металлов на выходе в условиях непрерывной подачи, при нахождении воды в коммуникациях в течение 10 дней, а в отдельном эксперименте определяли скорость вымывания металлов в новых трубах в течение 2 ч и в последующие 22 ч.

Из табл. 26 следует, что скорость вымывания зависит не только от кислотности, но и от продолжительности контакта воды с поверхностью металлических трубопроводов.

Есть еще одно последствие кислотных дождей — попадание в воду нитрат-аниона. В промышленных зонах его концентрация может превышать ПДК для питьевой воды (более 10 мкг/л). Однако основной вред здоровью наносят азотсодержащие удобрения. В отсутствие должного контроля за их дозировкой концентрация нитратов в сельскохозяйственной продукции может стать опасной для человека, особенно

для детей в возрасте до 3 мес. Поэтому во многих странах введены строгие требования к детскому питанию на содержание нитратов.

ВОЗДЕЙСТВИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ВИДИМОСТЬ

Видимость — достаточно субъективное понятие, однако его суть каждому понятна: возможность на большом расстоянии рассмотреть конкретный предмет. Ее характеризуют расстоянием в километрах.

Ухудшение видимости обусловлено присутствием в воздухе большого количества примесей — химических веществ, которые поглощают свет, и мелких частиц, которые его рассеивают. Коэффициент поглощения (или коэффициент экстинкции) для атмосферы определяют по реальной видимости: $K_{\text{вид}} = 2,4/l \text{ км}^{-1}$, где l — видимость в километрах. Экономическая оценка влияния плохой видимости не проводится, однако значимость этого показателя для народного хозяйства очевидна. Видимость важна при регулировании скорости автомобильного транспорта, проведении строительных работ и т. д. Например, при видимости менее 5 км серьезно нарушается регулярность обслуживания местных авиалиний.

Снижение видимости часто обусловлено загрязнениями атмосферы веществами антропогенной природы: диоксидами серы и азота, летучими органическими соединениями, сажей, минеральной пылью и т. д. Механизм их действия различен: диоксид серы переходит в сульфаты (в основном сульфат и бисульфат аммония), мелкие частицы в присутствии влаги агрегируются и ответственны за светорассеяние вместе с копотью, сажей и пылью.

Иная ситуация с оксидами азота — с одной стороны, они участвуют в реакциях фотоокисления органических соединений и приводят к образованию новых продуктов с высокой светопоглощающей способностью, с другой стороны, образующийся диоксид азота поглощает свет в «синей» области спектра и приводит к «пожелтению» предметов, т. е. в конечном счете снижению видимости и изменению реального цвета предметов. В случае сульфатных аэрозолей степень рассеивания света сильно зависит от влажности воздуха. Например, при одинаковом содержании частиц степень рассеивания возрастает с 30 до 50 % при изменении относительной влажности с 40 до 70 %.

ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В 1970 г. в США был принят закон о чистоте атмосферы. Для реализации этого закона ТЭЦ вынуждены были изменить технологию в одном из трех направлений:

использовать уголь с низким содержанием серы на новых установках;

использовать уголь с пониженным содержанием серы на существующих установках;

предварительно очищать уголь.

В период с 1975 по 1985 г. компании США, производящие электроэнергию, затратили около 62 млрд. дол. на мероприятия по уменьшению сернистых выбросов. Из них около 11 млрд. дол. было израсходовано на очистку угля, около 17 млрд. дол. — на обессеривание природного газа.

Для защиты атмосферы от загрязнений большое значение имеют совершенствование методов очистки, особенно таких, которые позволяют резко уменьшить количество выбросов как диоксида серы, так и диоксида азота, а также частичная замена оборудования на действующих электростанциях.

Чтобы предотвратить загрязнение атмосферы продуктами сгорания топлива и уменьшить вероятность образования кислотных дождей, можно осуществлять предварительную обработку топлива.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Малосернистыми считаются угли с содержанием серы менее 1 %, а высокосернистыми — угли, в которых содержание серы превышает 3 %.

Сравнительные данные о содержании вредных примесей (в г/м³) в дымах для наиболее часто используемых углей приведены в табл. 27.

Такие показатели, как зольность дымов, количество диоксида серы и оксидов азота, могут сильно различаться между собой, поэтому для топлива введен суммарный показатель загрязнения среды по баллам. Он отражает суммарное воздействие вредных выбросов на человека. Для эстонских сланцев этот показатель равен 3,1565, подмосковного угля Б2—2,0156, экибастузского угля СС — 1,8480, березовского угля Б2—0,4975, природного газа — 0,0378.

С точки зрения вредных выбросов, наибольшую проблему

Таблица 27. Содержание основных вредных примесей в дымах (приведено к нормальным условиям горения при коэффициенте избытка воздуха 1,4)

Топливо	Вредные примеси, г/м ³		
	летучая зола	SO ₂	NO _x
Уголь			
березовский бурый	6,66	0,48	0,41
кузнецкий СС	20	0,85	1,22
донецкий тощи	24,2	5,4	0,70
экибастузский	63,9	2,24	0,79
подмосковный бурый	50,5	11,2	0,58
Эстонские сланцы	81,5	3,56	0,65
Мазут (3 % серы)	0,1	3,98	0,8
Газ	—	—	0,7

создают малые котельные. КПД их невысок — удельный расход топлива на 20—25 % выше, чем на мощных тепловых станциях. Именно в таких котельных следует в первую очередь применять малосернистые угли. Для малых котельных часто применяют специальные виды топлива. Технология приготовления этих топлив различна, однако все они имеют низкую зольность и небольшое содержание летучих веществ (5—10 %).

ОЧИСТКА УГЛЯ

Предварительная обработка позволяет удалять 10—30 % серы, содержащейся в угле. В настоящее время разработаны методы с более высокой степенью очистки. Сера находится в угле в виде пиритной и органической серы. Содержание пиритной и органической серы в зависимости от вида угля колеблется в пределах 30—70 % от общего количества серы. В угле содержатся также и другие минеральные вещества. Очисткой удаляют из угля главным образом частички пирита и золу. Пиритсодержащие компоненты удаляют вручную, применяют отмучивание с последующим отстаиванием и центрифугированием или флотацию.

В настоящее время в США около 50 % угля, используемого на ТЭЦ, подвергают предварительной очистке, применяя для этого отсадочные обогатительные машины, реакторы с плотными средами, концентрирующие столы и циклоны, установки для пенной флотации. Степень очистки тем выше, чем более широк набор методов и оборудования и чем больше стадий в ходе очистки.

Во Франции с целью предварительной очистки уголь всех классов (от 6 до 12,0 мм) обогащают в тяжелой среде. Для обработки угольной мелочи с частицами размером от 0,5 до 6 мм применяют автоматическую отсадку и флотацию. Для отопительных установок используют искусственные бездымные агломераты, а на промышленных предприятиях ограничено использование углей с повышенным содержанием летучих веществ. В Лондоне улучшение экологической обстановки достигнуто в основном в результате использования только предварительно очищенного угля. В Норвегии принят закон, в соответствии с которым с 1978 г. вся промышленность может применять уголь только с низким содержанием серы.

Ведутся исследования новых физических методов очистки угля, таких как многостадийная флотация, электростатическое разделение, масляная агломерация. По предварительным данным, этими методами можно удалять до 90 % всей пиритной серы и до 65 % общего количества серы из угля. Полное обессеривание возможно в результате удаления связанной органической серы. Поэтому в настоящее время разрабатываются методы химической и микробиологической очистки угля от органической серы.

Метод химической очистки предусматривает обработку угля специальными химическими реагентами или растворителями под давлением. При этом можно удалять до 95 % всей серы. Однако метод гораздо дороже по сравнению с физическим. В США довольно большую часть углей, содержащих 3—4 % серы, обрабатывают водородом (гидрогенизируют), однако при этом стоимость угля возрастает на 50 %.

Методы микробиологической очистки основаны на том, что определенные бактерии и грибки поглощают серу, при этом возможно также и ожижение угля. Ожидается, что оба этих метода будут реализованы в США к 1995—2000 гг.

Следует отметить, что комплексная подготовка угля к сжиганию позволяет снизить выбросы в атмосферу, решить ряд транспортных проблем и упростить процесс сжигания топлива, сократить расход топлива и снизить затраты труда на транспортировку, в частности, для индивидуальных потребителей в затаренном виде и с противопоылевой обработкой (парафинирование).

Аналогичные подходы необходимо применять и к высокосернистым нефтям. Мировые запасы сырой нефти с низким содержанием серы (до 0,5—1 %) невелики и составляют только 12—15 % суммарных. Для снижения содержания серы

применяют химические методы, главным образом каталитическую гидрогенизацию. При сжигании мазута с высоким содержанием серы для улучшения чистоты выброса и снижения коррозии котлов и топочных устройств наиболее часто применяют специальные химические присадки (пиролин, дисульфурол, бюказин, коррит и др.). За рубежом ими обрабатывают до 60 % всего используемого мазута.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО УГЛЯ С ОБЕССЕРИВАНИЕМ ОТХОДЯЩИХ ТОПОЧНЫХ ГАЗОВ

Современные системы очистки отходящих газов, включающие электростатический осадитель или мешочный фильтр совместно с установкой для обессеривания топочных газов, позволяют удалять до 70—90 % образовавшегося диоксида серы. В случае использования высокосернистых углей для очистки применяют мокрый скруббер, заполненный смесью извести и известняка. Оксиды азота удаляют на дополнительных дожигающих горелках.

Правильный подбор состава известняка, используемого в скрубберах, или введение химических соединений, например органических добавок (адипиновой или других двухосновных кислот), позволяет значительно повысить эффективность очистки отходящего газа. Однако при этом образуется значительное количество твердых отходов, преимущественно гипса, как правило, содержащего различные примеси, что ограничивает его применение как товарной продукции. На ТЭЦ, производящей 500 МВт электроэнергии в год, в зависимости от содержания серы в угле количество твердых отходов (в пересчете на сухую массу) может составлять 150—200 тыс. т.

Для использования гипса в качестве товарной продукции предложен ряд способов повышения его качества. В частности, рекомендуется подавать в скруббер сжатый воздух, в результате чего окисляются смеси сульфита кальция и таким образом повышается чистота выводимого гипса. После такой обработки гипс можно использовать для производства цемента. Кроме того, облегчается его транспортировка в отвалы.

Введение адипиновой кислоты для обессеривания топочных газов позволяет удалять до 97 % диоксида серы. Надежность обессеривания значительно повышается при гарантии очистки воды, прежде всего от хлора. Применяют и другие приемы — впрыскивание сорбентов (порошкообразного из-

вестняка или гашеной извести) в камеру сгорания, где происходит реакция с диоксидом серы. Образовавшийся при этом твердый сульфат и непрореагировавший сорбент пропускают через фильтры, после чего их направляют в отходы или в топку для повторного использования. Сорбент можно впрыскивать в трубопровод (дымоход) после топки, где температура значительно ниже.

Имеются и принципиально новые методы очистки топочных газов. Так, предложен метод обработки отходящих газов аммиаком или известью с последующим облучением потока электронным пучком; при этом удаляются как диоксид серы, так и оксиды азота. Степень удаления их зависит от температуры и влажности газов, содержания кислорода, соотношения реагентов и мощности потока электронов. Недостаток метода — требуется специальное оборудование.

Разрабатывается также процесс очистки с использованием оксида меди. В результате реакции оксида меди с диоксидом серы в топочных газах образуется сульфат меди, который катализирует селективное восстановление оксидов азота в присутствии аммиака до молекулярного азота.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

В интегральных комбинированных системах газификация угля непосредственно связана с производством электроэнергии, т. е. перевод угля в новое состояние и процесс получения электроэнергии синхронны. Взаимодействие их происходит через газовые или паровые турбины. Теплообмен определяет эффективность и экономические преимущества таких систем. Выбросы в атмосферу оксидов азота и серы составляют 10 %, а количество твердых отходов — около 40 % от соответствующих величин при использовании мокрой очистки топочных газов.

Интегральная комбинированная система (рис. 13) газификации угля впервые применена в 1984 г. в г. Даджет (штат Калифорния) на тепловой электростанции мощностью 120 МВт. Исходный продукт — водную суспензию угля — впрыскивают в реактор под давлением в количестве 1000 т в день. В верхнюю часть реактора подают технический кислород с содержанием O_2 не менее 95 %. При сгорании из угля образуется топливный газ-сырец с высоким теплосодержанием. В состав газа входят водород, моно- и диоксид углерода; сера, содержавшаяся в исходном угле, превращается

газы с температурой 450—550 °С проходят через парогенератор, где образуется водяной пар. Он направляется в паровую турбину, где вырабатывается еще 20 МВт электроэнергии. Охлажденный топочный газ через дымовую трубу уходит в атмосферу. КПД для выработки электроэнергии составляет 32 %, а на обычных ТЭЦ — 35—38 %, при пропуске топочных газов через скрубберы мокрой очистки — 32—35 %.

Описанная система весьма перспективна:

соблюдаются строгие экологические требования;

нет необходимости в улавливании оксидов азота; сера переходит в товарный продукт — элементарную серу — важный компонент многих химических производств.

В 1987 г. в США сдан в эксплуатацию и выведен на проектную мощность уже второй завод такого типа (на 2400 т угля в день), который предназначен для обеспечения деятельности крупного нефтехимического комплекса в штате Луизиана. Мощность электрогенерирующих установок на этом комплексе достигает 160 МВт, часть пара используется в нефтехимических производствах. Программы по строительству такого же агрегата, потребляющего 600 т угля в день, реализуются в Иллинойсе (США). Аналогичные установки введены в эксплуатацию в Шотландии — 600 т/день, в ФРГ — 600 т/день, в Теннесси (США) — 900 т/день, в ЮАР — 1200 т/день. В них часть получаемого сингаза используется для производства метанола. Новым техническим решением являются также печи для сжигания высокосернистых углей в кипящем слое. Эти угли измельчают, смешивают с известью и массу подают в реактор. Сжигание в кипящем слое технологически очень эффективно, при этом твердые компоненты собираются в нижней зоне реактора. Подобные системы эффективно удаляют выбросы диоксида серы.

Для очистки отходящих газов от диоксидов серы новым направлением является использование в качестве сорбента оксида магния. В результате контакта раствора или суспензии на основе оксида магния с отходящими газами образуется сульфит магния, который отделяют центрифугированием, затем кальцинируют. После термической обработки оксид магния снова направляют в скруббер, а выделяющийся диоксид серы можно использовать для получения серной кислоты. В качестве сорбента применяют также растворы сульфата натрия.

В последнее время возрастает интерес к использованию сухой очистки газов в скрубберах после сгорания высоко-

сернистых углей. Этот метод имеет ряд преимуществ:

- низкая стоимость оборудования;
- высокая надежность;
- образование продуктов в сухом виде упрощает разгрузку и транспортировку.

Для доочистки отходящих газов применяют стандартные фильтры или электростатические методы осаждения.

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА

Один из наиболее простых способов снижения количества оксидов азота при сжигании топлива — проведение процесса в условиях недостатка кислорода, что регулируется скоростью подачи воздуха в зону сгорания. При этом количество образующихся оксидов азота снижается на 15 %, но происходит неполное сгорание топлива и увеличивается количество твердых частиц в дымах. Эффективность сгорания топлива можно повысить подачей воздуха над зоной сгорания, однако количество оксидов азота снижается не более чем на 30 %.

Для уменьшения выброса оксидов азота (на 45—60 %) применяют специальные горелки. В них скорость образования оксидов азота ингибируется в результате смешения подаваемой угольной пыли и воздуха, вследствие чего создается зона низкотемпературного сгорания.

Наиболее распространено последовательное «дожигание» первичных продуктов сгорания. При этом топливо сначала сжигают в оптимальном режиме для образования оксидов азота, а в зоне дожигания сгорает непрореагировавшее топливо и протекают реакции, приводящие к восстановлению оксидов. При этом выбросы оксидов азота можно снизить на 80 %.

Впервые описанная технология очистки была широко применена в Японии в топочных устройствах, использующих в качестве топлива нефть и газ. В настоящее время ее начинают широко применять в других странах. Схема такого процесса с использованием дополнительного впрыска сорбента приведена на рис. 14.

В последнее время наибольшее распространение находит селективное каталитическое восстановление оксидов азота. Впервые эта технология была применена также в Японии, где в 1986 г. на этом принципе работало 99 котельных, из них 22 — на угле.

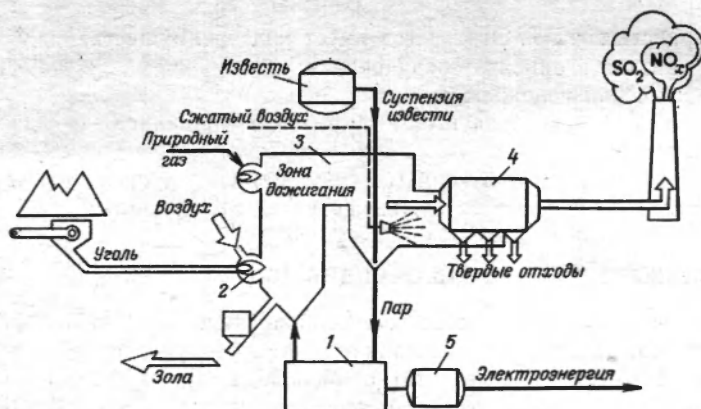


Рис. 14. Принципиальная схема тепловой электростанции с использованием дожигания топочных газов и впрыскиванием сорбента:
1 — паровая турбина; 2 — горелка; 3 — бойлер; 4 — электроосадитель;
5 — генератор

В Европе (пять крупных станций в ФРГ и две — в Австрии) в 1987 г. селективное каталитическое восстановление использовали в топочных устройствах общей мощностью 2200 МВт. По расчетам, к 1992 г. в Европе (в основном в ФРГ) с использованием селективного каталитического восстановления будут функционировать котельные городского типа общей мощностью 60 000 МВт.

Преимущества рассматриваемого процесса — высокая степень (не менее 90 %) очистки отходящих газов от оксидов азота, отсутствие побочных продуктов и минимальные потери тепла. Однако на практике степень очистки составляет около 80 %. Это обусловлено тем, что эффективность селективного каталитического восстановления очень сильно зависит от температуры газов и состава используемого топлива. Поэтому разрабатываются катализаторы низкотемпературного селективного восстановления, что позволит гораздо надежнее регулировать процесс их восстановления.

Известен еще один «сухой» процесс восстановления оксидов азота — комплексная очистка отходящих газов от диоксида серы и оксидов азота, основанная на первичной реакции оксида меди с диоксидом азота. При этом образуется сульфат меди, который в присутствии аммиака восстанавливает оксиды до молекулярного азота. Реакция возможна как на жестко фиксированном оксиде меди, так и в «кипящем» слое. В последнем случае оксид меди наносят на оксид алю-

миния. На практике обычно используют два параллельных реактора: пока один регенерируется — другой поглощает диоксид серы. Вместо аммиака можно использовать и метан.

При комплексной очистке удаляется 90 % диоксида серы и оксидов азота. Улавливаемый диоксид серы можно переводить в товарную продукцию — элементарную серу или растворы серной кислоты.

Большие перспективы имеет метод электронного пучка. Сначала поток отходящего газа облучают, при этом образуются радикалы, ионы и вторичные электроны. Под их действием оксиды азота и диоксид серы окисляются соответственно до азотной и серной кислот. Этот процесс наиболее хорошо протекает при повышенной влажности и умеренной температуре. Имеются две модификации этого метода. В одной модификации используют аммиак, который переводит соответствующие кислоты в нитраты и сульфаты аммония. В порошкообразном состоянии их осаждают электростатическими методами и используют в качестве азотных удобрений. В другой модификации отходящий газ сначала взаимодействует с распыляемым раствором извести, в результате чего часть диоксида серы переходит в сульфит кальция. После этого сульфит кальция облучают потоком электронов, вследствие чего дополнительно образуются сульфаты и нитраты кальция, которые отделяются на матерчатых фильтрах. В обоих случаях даже при использовании высокосернистого топлива достигается 90 %-я очистка отходящих дымов от оксидов азота и диоксида серы. Создана и опробована серийная установка.

Известны и другие варианты очистки. Один из них основан на применении оксида натрия, нанесенного на Al_2O_3 . В кипящем слое оксиды азота и диоксид серы переходят в нитраты и сульфаты натрия, после чего оксид натрия при 550 °С регенерируется под действием сероводорода. Конечными продуктами являются молекулярный азот и элементарная сера. Установка, основанная на этом принципе, работает на тепловой станции в Огайо (США), где используется высокосернистый уголь. По предварительным оценкам, стоимость очистки немного выше, чем при использовании электронного пучка и оксида меди. В США разрабатывается аналогичный процесс с использованием в качестве поглотителя оксидов азота и серы сульфида железа, причем в качестве конечных продуктов образуются молекулярный азот и элементарная сера. Проверка метода в промышленных условиях показала, что при использовании высокосернистых

углей удаляется до 90 % диоксида серы и 70 % оксидов азота.

Если вопрос о стационарных топочных устройствах достаточно очевиден, то использование очистных сооружений в промышленности имеет ряд трудностей. Это связано с необходимостью обеспечить как постоянную концентрацию оксидов в отходящем газе, так и концентрацию, достаточную для эффективного использования очистных сооружений. Есть два основных источника диоксида серы — это цветная металлургия и каталитический крекинг углеводородного сырья.

В США в 1985 г. этими производствами было выброшено в атмосферу соответственно 780 тыс. т и 750 тыс. т диоксида серы, что составило 27 и 26 % от всех промышленных выбросов диоксида серы.

Все установки, предназначенные для поглощения диоксида серы и перевода его в товарную продукцию — серную кислоту, могут работать эффективно при поглощении не менее 95 % диоксида серы и концентрации его на выходе из печей не ниже 4 % (об.). Для выполнения этого условия необходимо заменить периодические процессы обжига и плавки непрерывными, а реверберационные печи — отражательными или электродуговыми и увеличить подачу в них кислорода; смешением отходящих потоков с низкими и высокими концентрациями диоксида серы обеспечить оптимальные концентрации сырья для переработки в серную кислоту.

По данным экспертов США, такие изменения технологии экономически целесообразны при условии, что стоимость улавливания 1 т диоксида на новых заводах составит 263—344 дол., а на действующих — не выше 415 дол.

Для снижения выбросов летучих органических соединений антропогенной природы в промышленности применяют абсорбцию специальными растворителями, дожигание отходящих газов с высоким содержанием летучих органических соединений, каталитическое окисление, конденсацию и возврат конденсата в основной цикл переработки, поглощение на твердых сорбентах (активный уголь). Применение герметичного оборудования при хранении летучих углеводородов также позволит резко (на 90—99 %) снизить выбросы летучих органических соединений.

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОТ АВТОТРАНСПОРТА

Автотранспорт является источником выброса в атмосферу большого количества вредных веществ. Например, в США в настоящее время выбросы от автотранспорта составляют более 60 % общего загрязнения в городах. Двигатели внутреннего сгорания выделяют ряд вредных, в том числе канцерогенных веществ (табл. 28).

Содержание вредных веществ в выхлопных газах возрастает по мере увеличения интенсивности движения автомобилей, при работе двигателей на холостом ходу и нагрузочных режимах, при остановке и т. д. Большое значение имеет и степень отрегулированности двигателя. О вреде, наносимом окружающей среде автотранспортом, свидетельствуют следующие данные: 1000 автомобилей с карбюраторным двигателем в день выбрасывают около 3 т оксида углерода, 200—400 кг продуктов неполного сгорания бензина, 50—150 кг оксидов азота. Выброс этих веществ составляет примерно 85 % от общего количества. От оставшихся 15 % аммиак, сероводород, фенол, хлор, смолистые вещества, сероуглерод, фториды, серная кислота составляют 50 %. Наиболее жесткие нормы к выбросам применяются в США, где степень насыщенности автотранспортом велика и загрязнения в городах достигли высокого уровня (табл. 29).

В настоящее время для снижения вредных выбросов от автотранспорта предложено много способов: применение новых (H_2 , CH_4 и другое газовое топливо) и комбинированных топлив, электроники для регулирования работы двигателя на обедненных смесях, усовершенствования процесса сгорания (форкамерно-факельное), каталитической очистки выхлопных газов. Какие же основные требования предъявляются к катализаторам, применяемым в автомобилях?

Таблица 28. Выбросы от автотранспорта (в кг/т топлива)

Компонент выбросов	Двигатель	
	бензиновый	дизельный
Оксиды		
углерода	395	9
азота	20	33
серы	1,55	6,0
Углеводороды	34,0	20,0
Альдегиды, органические кислоты	1,4	6,0
Твердые частицы (сажа)	2,0	16,0

Таблица 29. Предельные нормы на выбросы вредных веществ автотранспортом (в г/км пробега) в США

Год	ЛОС	СО	NO _x
1973	2,1	15,0	1,9
1975	0,9	15,0	1,9
1977	0,9	15,0	1,2
1978	0,9	15,0	1,2
1980	0,25	7,0	1,2
1983	0,25	3,4	0,6

Примечание. В летучие органические соединения не включен метан.

Во-первых, они должны эффективно работать в широком температурном интервале $150^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ и выдерживать перегревы до 1000°C , не изменяя при этом свою структуру и свойства. Во-вторых, должна обеспечиваться высокая степень конверсии вредных компонентов (80—90 %). В ходе окисления не должны образовываться другие вредные продукты неполного окисления (альдегиды, кетоны и др.). В-третьих, необходимо, чтобы каталитические устройства обладали низким сопротивлением относительно потока газа, высокой механической прочностью, достаточной пористостью и устойчивостью к действию каталитических ядов. И самое главное — чтобы катализатор изготавливался из относительно дешевых материалов. При создании катализаторов используют два подхода — разрабатывают системы для окисления оксида углерода и углеводородов и для комплексной («трехкомпонентной») очистки, основанной на восстановлении оксидов азота оксидом углерода в присутствии кислорода и углеводородов. Наиболее привлекательна полная очистка, однако при этом требуются дорогостоящие катализаторы. В двухкомпонентной очистке наибольшую активность показали платино-палладиевые катализаторы, а в трехкомпонентной очистке — платино-родиевые или более сложные — содержащие платину, родий, палладий и церий на гранулированном оксиде алюминия.

В создании катализаторов трехкомпонентной очистки значительные успехи были достигнуты за рубежом в начале 70-х годов, особенно в США в связи с принятием Закона об охране атмосферы и новых норм на выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. Пионерами этих систем явились фирмы «Дженерал Моторс», «Форд», «Крайслер». Производство катализаторов для бензиновых двигателей

налажено на фирмах «Корнинг Гласс» «Джонсон Маттей» Фирма «Энгельгард» разработала новый тип сотовых катализаторов, обладающих высокой активностью и небольшим аэродинамическим сопротивлением

В СССР в 70-е годы были также созданы катализаторы очистки выхлопных газов: низкопроцентные палладиевые катализаторы ШПАК-0,5, ШПК-0,5 (разработка Института органического катализа и электрохимии АН Казахской ССР, НИФХИ им. Карпова), а для дизельных двигателей — ШПК-2, ШПК-1 (НИФХИ им. Карпова). Необходимо отметить, что каталитическая очистка была широко внедрена в практику только в 1978 г. Фирма «Дженерал Моторс» оснастила 6,3 млн. автомобилей каталитическими устройствами. В США и Японии 20 % всех производимых гетерогенных катализаторов предназначены для очистки выхлопных газов. В США в 1978 г. на изготовление каталитических систем израсходовано 11,9 т платины и 3,9 т палладия.

США, которые не имеют больших запасов палладия и платины, тем не менее 25 % всего потребления палладия и около 45 % платины направляют на создание систем очистки выхлопных газов. Следует отметить, что более 50 % всех благородных металлов возвращается в производство и используется снова

Если для проблемы выбросов от бензиновых двигателей найдено оптимальное решение, то проблема выбросов от дизельных двигателей до сих пор не решена. Долгое время создавалось впечатление, что применение дизельных двигателей способствует экологической чистоте. В действительности же при сжигании 1 т дизельного топлива, по сравнению с тем же количеством бензина, оксидов азота, диоксида серы образуется больше в 1,5 раза, альдегидов — в 4 раза, а сажи, которая активно адсорбирует канцерогенные продукты, — в 8 раз. В то же время переход на дизельное топливо очень перспективен, поскольку оно дешевле и доступнее, чем бензин

Многие стандартные способы совершенствования карбюраторных бензиновых двигателей неприемлемы для дизельных. Например, с увеличением подачи воздуха сажи образуется в 4 раза больше, чем при использовании карбюраторных двигателей; при незначительных отклонениях в режиме работы увеличиваются выбросы альдегидов и летучих жирных кислот, обладающих слезоточивым действием и неприятным запахом. Кроме того, при повышенных оборотах резко возрастает выброс 3,4-бензпирена — сильнейшего канцеро-

гена. Эти негативные свойства дизельных двигателей можно свести к минимуму, применяя: специальные присадки для улучшения сгорания; процессы абсорбции для улавливания в выхлопных газах альдегидов, кислот и оксидов азота; совершенные фильтры для улавливания сажи; термическое дожигание продуктов неполного сгорания и каталитическое доокисление продуктов неполного сгорания.

В качестве присадок наиболее эффективными оказались металлокомплексные соединения, причем активность максимальна при использовании соединений бария. Отечественная присадка А-2 не уступает продукту фирмы «Лабофин» (Бельгия) и при полной нагрузке двигателя снижает выброс сажи на 85—90 %. Бариевые присадки уменьшают также и выброс 3,4-бензпирена. Такими свойствами обладает присадка ИХП-706 (СССР).

Для связывания вредных продуктов (оксидов азота и альдегидов) в отходящих остывших газах (50—60 °С) используют жидкостные нейтрализаторы на основе растворов сульфата натрия и гидрохинона, соды или аммиака. При этом удаляется 20—60 % оксидов азота и 90 % альдегидов. Наиболее часто такие системы применяют при эксплуатации дизельных двигателей в карьерах, штольнях и других закрытых пространствах. При использовании нейтрализаторов суммарная токсичность выбросов снижается в 4,6 раза.

Для повышения эффективности поглощения вредных веществ предложены также насадки из пористого термомермикулита, пропитанного растворами солей марганца и железа. Разработаны конструкции отечественных газоочистителей радиального типа и с подвижным слоем, с бензиновой горелкой для подогрева газа (и без нее), с частично подвижным слоем катализатора. Фирмами «Энгельгард» (США) и «Ассорени» (Италия) налажено производство платинопалладиевых катализаторов для всех типов двигателей.

В двигателях нового поколения, например стирлингового типа, тепло, генерируемое внешним сжигающим устройством, используется для компрессии инертного газа (водорода) или гелия, который и приводит поршень в движение. Преимущества — низкий выброс вредных веществ; возможность использования различных топлив и высокая экономичность. Недостатки — необходимость использования инертных газов и создания высоких давлений.

В газотурбинных устройствах фирмы «Брайтон» использован принцип реактивного двигателя, адаптированного к автомобилю. Такие двигатели прошли широкие испытания

как на легковых, так и на грузовых автомобилях. Их недостаток — трудоемкость при подготовке к работе и незначительное снижение выброса по оксидам азота, а также повышенный расход топлива.

С точки зрения экологической чистоты наиболее перспективен электромобиль. В США существует более 12 центров по обслуживанию таких автомобилей, средняя стоимость которых составляет около 15 000 дол. Недостаток — ограниченная скорость, довольно высокая стоимость электробатарей и необходимость их замены после 50 000 км пробега.

Одно из решений проблемы вредных выбросов автомобилей состоит в совершенствовании состава топлива или его замене спиртами (метанолом, этанолом) и природным сжиженным газом. При добавлении спирта (до 10 %) к топливу не требуется менять конструкцию двигателя. При использовании спирта с концентрацией $\geq 85\%$ требуется модификация системы зажигания, а также и смена материалов двигателя и полимерных уплотнений. В Бразилии серийно выпускают и эксплуатируют автомобили на 100 %-м спирте. При использовании спирта резко снижается содержание оксидов азота и летучих углеводородов. При использовании сжиженного газа (метана — пропана) автомобиль снабжают специальными баллонами и системой, регулирующей подачу газа, иногда необходимо модифицировать систему зажигания; наиболее активно переходят на сжиженный газ Канада, Новая Зеландия, Италия и США. При этом стоимость переоснащения действующего автомобиля составляет 1500—2000 дол.

При использовании сжиженного газа резко уменьшается выброс оксида углерода и летучих органических соединений. В СССР с целью улучшения экологической ситуации в крупных городах автотранспорт переводят на сжиженный газ.

Представляют большой интерес двигатели, использующие в качестве топлива водород, при его сгорании образуются только пары воды. Естественно, для производства водорода необходим реактор. В Швейцарии и Великобритании сконструирован и опробован реактор производительностью 9 кг водорода в час, что может обеспечить работу двигателя мощностью 100 кВт.

Сократить расход энергии, а следовательно, сжигаемого топлива и уменьшить загрязнение воздушной среды можно при правильном использовании энергии торможения транспортного средства. Впервые такая система была применена на железнодорожном транспорте в виде «тендера-компрес-

сора». Ее можно применять в городском автобусном парке. В середине 70-х годов в Курском политехническом институте проведены работы по созданию рекуператоров энергии. Разработанные устройства оказались очень эффективными — экономия топлива составляет 27—40 %, объем выхлопных газов уменьшается на 39—49 %; при этом в 20 раз снижается износ колесных тормозов и увеличивается долговечность двигателя.

Общее экологическое состояние в городах определяется также правильной организацией движения автотранспорта. Наибольший выброс вредных веществ происходит при торможении, разгоне, дополнительном маневрировании. Поэтому создание дорожных «развязок», скоростных магистралей с сетью подземных переходов, правильная установка светофоров, регулирование движения транспорта по принципу «зеленой волны» во многом сокращают поступление в атмосферу вредных веществ и способствуют сохранности транспорта.

Во многих странах введены ограничения на режим работы двигателей. Например, в Швейцарии введен специальный знак, в соответствии с которым водитель при зажигании красного света обязан выключить двигатель. Это не только снижает загрязненность воздуха в центре городов, но и экономит горючее.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для снижения концентрации вредных веществ до сих пор применяют метод рассеивания выбросов в атмосфере. С этой целью строят высокие трубы (более 350 м) и специальные факельные насадки, монтируемые на выхлопном отверстии, через которые дымы и газы выбрасываются вентилятором с большой скоростью (20—30 м/с). Их применение достаточно эффективно, но приводит к большому расходу электроэнергии. Однако такой метод не снижает общего количества выбросов и не устраняет причин возникновения кислотных дождей.

При проектировании ТЭЦ, больших котельных, заводов и фабрик обычно предусматривают санитарную зону, которая должна предотвратить (или во всяком случае снизить) вредное воздействие выбросов на окружающие территории. При расположении источника выброса надо учитывать розу

ветров и характер окружающей застройки. За зданиями, обдуваемыми ветром, образуется циркуляционная зона (аэродинамическая тень), в которой циркулирует воздух. Выпадение в нее вредных веществ может возрасти в 6—10 раз.

При озеленении санитарных зон следует учитывать также способность зеленых насаждений, листья сорбировать кислотные газы и аэрозоли. Наиболее устойчивы к сухим и мокрым осадкам белая акация, айлант высокий, клен ясенелистный.

Степень улавливания загрязнений зависит от типа посадки (изолирующих или фильтрующих).

Изолирующие посадки характеризуются высокой плотностью (полосы насаждений или небольшие массивы), они создают преграду на пути загрязненного воздушного потока. При нормальных метеорологических условиях они снижают содержание газо- и парообразных продуктов (диоксида серы, оксида углерода, фенолов) на 25—35 % в результате адсорбции и эффективного перемешивания воздушных потоков.

Фильтрующие посадки выполняют роль механического и биологического фильтра. Обычно они занимают 90 % той части санитарных зон, которая отводится под зеленые насаждения. В случае большой запыленности воздуха на территориях можно использовать искусственное дождевание. Известно, что дождь средней интенсивности (1 мм/ч) в течение 15 мин удаляет из воздуха до 30 % частиц размером 10 мкм. Но и полив территории (особенно заасфальтированной) может сильно уменьшить содержание вредных веществ в воздухе. Полив обязателен на свинцово-цинковых заводах и заводах по производству аккумуляторов, где в воздух выделяется токсичная свинцовая пыль.

Глава 9

ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ АТМОСФЕРЫ КРУПНЫХ ГОРОДОВ

Наиболее сильное загрязнение атмосферы и вредное воздействие кислотных дождей наблюдается в крупных городах, большинство которых является и крупными промышленными центрами. Это справедливо и для самого большого города СССР — его столицы Москвы.

Москва — важнейший промышленный центр с высокой плотностью населения. По прогнозам, в 1991 г. в Москве будет жить 9,1 млн. чел., а в 2000 г. — 9,5 млн. чел.

Москва имеет высокую насыщенность автомобильным транспортом и широкую сеть предприятий Минэнерго СССР. После принятия в 1981 г. Закона СССР «Об охране атмосферного воздуха» наблюдается тенденция уменьшения вредного воздействия промышленности на чистоту воздушного бассейна, однако транспорт и энергетика все больше становятся главными загрязнителями. За период с 1980 по 1986 г. промышленные выбросы сократились с 480 тыс. т до 395 тыс. т, а автомобильные постоянно растут — на 30—40 тыс. т в год (Глушкова В. Г., Хорев Б. С. «Социально-экологическое развитие Москвы», М.: Знание, 1988 г.).

По данным Госинспекции по охране атмосферного воздуха Москвы, с выхлопными газами автомобилей в атмосферу ежегодно попадает 800 тыс. т вредных веществ. В то же время, по сведениям Госинспекции, эта цифра с 1985 г. практически постоянна, несмотря на ежегодный прирост автопарка Москвы на 35—40 тыс. автомобилей. Создается впечатление, что даже и специалистам-профессионалам не всегда удастся объективно оценить тенденции развития загрязненности. Не могут не вызвать тревоги и такие данные: в большинстве районов Москвы содержание оксидов азота в 1,4 раза и более превышает ПДК, а содержание оксида углерода на некоторых центральных магистралях и Садовом кольце в часы пик — в 10 раз и более (что в 2,5 раза больше, чем средний уровень загрязнения оксидами углерода по городам страны).

В Москве более 1200 промышленных предприятий, 90 типографий, 10 ТЭЦ с филиалами, несколько тысяч котельных. Именно топочные устройства во многом определяют неблагоприятную картину выбросов. Для этого есть объективные причины, связанные с климатическими особенностями города. Ниже приведены средние температуры января, наиболее холодного месяца для городов северного полушария:

Город	Москва	Стокгольм	Нью-Йорк	Берлин	Лондон
Температура, °С	—10,2	—3,0	—0,8	—0,3	5,3

Количество тепла обычно пропорционально температурам внутри помещения (+18 °С) и наружного воздуха. Эта разность температур для Москвы в 2,5 раза выше, чем для Рима, и в 1,65 раза выше, чем для Нью-Йорка. Есть только одна страна, похожая на СССР по климатическому режиму, — это Канада, но ее население в 10 раз меньше. Показателем холодного климата в нашей стране является то, что 49 % территории имеет вечномерзлые грунты. Естественно,

что все это приводит к сжиганию огромного количества топлива. В 1980 г. в мире в пересчете на условное топливо было сожжено около 10 млрд. т, из них 2 млрд. т в СССР при населении, составляющем 6,6 % от общего населения Земли. Следовательно, на 1 человека в СССР сжигается примерно в 3 раза больше топлива, чем на 1 человека в мире в среднем. И эта цифра предполагает огромное количество вредных веществ, которые могут попасть в атмосферу. Не удивительно, что летом 1988 г. под Москвой дважды выпадали кислотные дожди с $\text{pH} < 4$.

В Москве в холодное время года требуется (в среднем) ежедневно 55 млн. м^3 газа, около 400 вагонов угля, 500 вагонов мазута, общая протяженность труб тепловых сетей составляет около 8 тыс. км. При сжигании всего этого количества топлива выбрасывается 2,5 тыс. т диоксида серы, почти 1000 т оксидов азота и более 100 т твердых частиц. За год суммарный выброс оксидов серы и азота превышает 1 млн. т, СО (угарного газа) — тысячи тонн. Общий выброс твердых частиц составляет десятки тысяч тонн. Тем не менее за последние годы произошел некоторый прогресс — в 1989 г. удалось впервые снизить содержание СО в воздухе до нормы (за исключением наиболее интенсивных автомагистралей). Среднегодовая концентрация оксидов серы уменьшена до допустимых пределов.

Большая работа проведена по оснащению промышленных предприятий пыле- и газоулавливающими установками. В период с 1970 по 1980 г. в Москве введено в эксплуатацию около 4 тыс. таких устройств, их общее количество (вместе с установками предприятий) превышает 12 тыс., ликвидировано 300 мелких котельных (хотя более 2500 их еще осталось).

В столице запрещено строительство новых промышленных предприятий. Реализуется программа по выводу за пределы Москвы ряда промышленных предприятий, в последние 15 лет их число составило 139 (60 % к плану).

В городах СССР не менее 25 % всех вредных выбросов в атмосферу происходит в результате неисправности очистных сооружений и плохой регулировки двигателей автотранспортных средств. Степень улавливания вредных веществ на объектах Минэнерго СССР составляет всего 18 %.

Основным источником загрязнения воздуха является автотранспорт, на который приходится $\frac{2}{3}$ всех выбросов (70 % выбросов оксидов азота и 90 % выбросов СО). Большинство эксплуатируемых автомобилей характеризуется

большим по сравнению с западными образцами количеством выбросов на 1 км пробега. Слабо внедряются катализаторы доочистки выхлопных газов, практически не применяются присадки к топливу для дизельных двигателей. По-прежнему используется этилированный бензин для карбюраторных двигателей.

При правильной регулировке двигателей, использовании новых карбюраторов и систем каталитической очистки выхлопных газов уровень выбросов можно уменьшить как минимум в 6 раз. Плохо обстоит дело с, казалось бы, наиболее простой задачей — системой регулировки. В ходе операции «Чистый воздух» примерно в 50 % случаев установлено превышение норм по токсичности и дымности. Помимо выброса следует отметить и большое потребление кислорода транспортными средствами — двигатель автомобиля (в среднем) на 1000 км пробега потребляет кислород в количестве, равном потребляемому одним человеком в течение года. Каждый день на улицы Москвы выезжает около 800 тыс. автомашин, да еще почти 120 тыс. из других городов, прирост их составляет около 40 тыс. единиц в год, в основном за счет индивидуального легкового транспорта.

Оздоровлению обстановки способствует использование электрического транспорта: в 1986 г. метрополитеном перевозился 41 % пассажиров, трамваями — 8 %, троллейбусами — 15 %, автобусами — 36 %. Предусматривается строительство новых линий метрополитена (45 км за период 1986—1990 гг.), принципиально новых скоростных линий, скоростного трамвая и др. За этот же период суммарная вместимость городского общественного транспорта возрастет на 27 %.

Осуществляется перевод транспортных средств на новые виды топлива. В 1988 г. парк автомашин с газобаллонными установками составлял более 15 тыс., в ближайшие 2—3 года их число возрастет до 35 тыс. В настоящее время в Москве эксплуатируются более 200 экспериментальных грузовых и легковых автомобилей с аккумуляторами. Такие электромобили показали неплохие эксплуатационные качества, модель на базе «Жигулей» проходит без заправки 120 км и развивает скорость до 100 км/ч. Планируется использовать электромобили в качестве маршрутных такси.

Для оздоровления обстановки важно изменить топливный баланс ТЭЦ и промышленных предприятий. Сейчас доля газа составляет 75 %, а к 2000 году достигнет 80 %. Остальная часть компенсируется углем и мазутом, при сгорании которых образуется много вредных выбросов. Намечается

полностью закрыть мелкие котельные — сейчас ТЭЦ и районные тепловые станции обеспечивают подачу 90 % теплой воды, а к 2000 г. уровень централизованного теплоснабжения будет доведен до 96 %.

Возрастает роль озеленения города как средства борьбы с воздушным и шумовым загрязнением. Каждое дерево в городе за год поглощает в среднем 30—40 кг пыли, а при активной кроне — до 65 кг. Но не только пыль, но и газы улавливаются деревьями — за год дерево способно удалить вредные вещества, выделяемые автомобилем за 25 тыс. км пробега. При правильном расположении зеленых насаждений снижение шума достигает 20—30 %. В то же время в деревьях происходят необратимые изменения: хлороз и некроз листьев и хвои отмечен на 10—15 % деревьев. Исследования на клеточном уровне показали, что практически все деревья больны. При дальнейшем росте транспортных выбросов через 10—15 лет большинство существующих массивов погибнет. Во избежание этого прежде всего следует разработать новые эффективные способы высадки деревьев и кустарников, расширить сеть заповедных лесопарковых зон. Предлагаемые городскими организациями мероприятия направлены на то, чтобы увеличить обеспеченность зелеными насаждениями с 17,8 до 24 м² на человека *.

И еще одна проблема — утилизация отходов. На первый взгляд эта проблема не имеет отношения к чистоте атмосферы. Однако это не так. При условии сбора и вторичной переработки отходов можно было бы закрыть ряд производств, максимально загрязняющих атмосферу (производство стекла, алюминия, бумаги, цветных металлов). Например, при производстве картона и бумаги из макулатуры загрязнение атмосферы снижается на 35—40 %, потребление воды — на 25—44 %, количество твердых отходов — на 39 %. Переработка 1 тыс. т макулатуры позволяет сохранить более 100 га леса.

С каждым годом все больше промышленных отходов поступает на вторичную переработку (сейчас всего 54 %), 36 % выводится на полигоны, а 10 % — складывается на территориях предприятий. Аналогичная ситуация и с бытовыми отходами — это большой резерв сырья. В Москве функционирует 3 мусороперерабатывающих и мусоросжигающих завода, но они перерабатывают (и то не оптимальным образом, в основном просто сжигают) только 11 % мусора и отходов. Большой опыт в переработке отходов накоплен

* «Московская правда», № 155; 05.07.1989, с. 2.

за рубежом, в том числе и в социалистических странах, и его надо шире использовать.

В настоящее время имеется Программа социально-экономического развития Москвы на период до 2000 г. с выделением отдельных направлений до 2010 г. Она направлена на обеспечение правильного экологического режима города, сохранение здоровья населения, промышленных и жилых объектов, а также памятников старины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

«На Земле всегда будут происходить опустошительные войны... И смерть нередко будет уделом борющихся сторон. С беспредельной злобой эти дикари уничтожат множество деревьев в лесах планеты, а затем обратят свою ярость на все, что еще найдется вокруг живого, неся ему боль и разрушение, страдания и смерть. Ни на земле, ни под землей, ни под водой не останется ничего нетронутого или неповрежденного. Ветер разнесет по всему миру лишенную растительного покрова землю и присыплет ею останки существ, наполнявших когда-то жизнью разные страны». Это леденящее душу пророчество принадлежит Леонардо да Винчи («Правда», № 186 (25538) от 4.06.1988 г., с. 7). Однако так ли уж сильно он ошибался? Трагедии Хиросимы и Нагасаки показали, что в ядерной войне не будет ни побежденных, ни победителей.

Но для человечества грядет и другая катастрофа — экологическая. Каков же прогноз загрязненности атмосферы к началу XXI века?

Прогноз на большую перспективу всегда связан с неопределенностью, так как очень трудно гарантировать полное выполнение намеченных программ по совершенствованию топливного баланса и реконструкции старых производств и созданию новых, с использованием нетрадиционных технологий. Наиболее надежны данные по выбросам диоксида серы. В США проведена большая работа по прогнозу, в ходе которой проработано три возможных варианта переоснащения промышленности при разных капитальных вложениях на очистные сооружения и сроках службы действующих установок. По двум вариантам за период 1980—2030 гг. количество выбросов диоксида серы уменьшится на 11—12 %, по третьему — возрастет на 9 %. Такое расхождение связано

прежде всего с прогнозируемой продолжительностью функционирования действующих предприятий. Если до реконструкции они работали 45—50 лет, то за период 1985—2005 гг. в США уровень выбросов диоксида серы останется постоянным, а затем начнет снижаться. Если же продолжительность эксплуатации современных производств составит около 60-ти лет, то до 2030 г. рост выбросов будет продолжаться.

В 1980 г. выброс диоксида серы составил в США 22—24 млн. т. Большинство специалистов считает, что введение прогрессивных технологий производства электроэнергии и очистки отходящих газов и использование соответствующих устройств, начиная с 1995 г., позволят достичь степени удаления диоксида серы $\approx 95\%$, и в 2030 г. удастся свести годовой выброс до 7 млн. т. Если же удастся применить еще более совершенную технологию со степенью удаления диоксида серы не ниже 99,5 %, то ежегодный выброс его составит только 3 млн. т.

При прогнозировании выброса в атмосферу оксидов азота и летучих органических соединений оптимизма гораздо меньше. Три варианта прогнозов выброса оксидов в США к 2030 г. привели к довольно близким результатам — росту выброса на 49, 58 и 61 % (относительно 1980 г.). Аналогичные результаты и по летучим органическим соединениям — за указанный период их выброс возрастет на 17 % (по более пессимистичным оценкам — до 25 %).

Особый интерес представляет стратегия борьбы с загрязненностью в нашей стране. Поставлена задача снизить выброс оксидов серы к 1993 г. на 30 %, главным образом за счет использования малосернистых топлив (прежде всего газа, а затем малосернистых сибирских углей). Для интенсификации применения топлива таких видов целесообразно применять экономические методы, прежде всего ввести дифференцированные цены на топливо.

По данным президента АН УССР Б. Е. Патона, более 80 % всех средств, выделяемых на природоохранные цели в настоящее время, используются на ликвидацию уже имеющихся вредных воздействий, в то время как в первую очередь следует финансировать мероприятия, направленные на устранение порождающих их причин. По предварительным расчетам, проведенным в ЦЭМИ АН СССР, в ходе работы над проектом долгосрочной Программы охраны окружающей среды необходимо в 3—4 раза увеличить капитальные вложения только в охрану воздушного бассейна и водных ресурсов. Пока доля капитальных вложений на природо-

охранные мероприятия в стоимости конечного продукта у нас в 2—2,5 раза ниже, чем в развитых странах. С учетом эффективности этих вложений фактическое различие будет пятикратным.

В результате происходящих в нашей стране необратимых перемен — демократизации, гласности — набирает силу экологическое движение. Во главе его стоят ученые и писатели.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Агес П. // Ключи к экологии: Пер с франц. Л.: Стройиздат, 1985. С. 261.

Ливчак И. Ф., Воронов Ю. В. // Охрана окружающей среды. М.: Стройиздат, 1988. С. 185.

Лопатин В. Н. // Использование современных технических средств в природоохранной пропаганде. М.: Знание, 1988. С. 48.

Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. С. 320.

Попова Н. М. // Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. : Наука. Каз. ССР, 1987. С. 224.

Разумовский С.-Д., Заиков Г. Е. // Озон: наш друг и недруг. М.: Знание, № 11. 1988. С. 64.

Синельников В. Е. // Механизм самоочищения водоемов. М.: Стройиздат, 1980. С. 258.

Удаление металлов из сточных вод (нейтрализация и осаждение): Пер. с англ./Под ред. Дж. К. Кушни, М.: Металлургия, 1987. С. 175.

Химия и обеспечение человечества пищей: Пер. с англ./Под ред. Л. Шимилта, М.: Мир, 1986. С. 470.

Производственное издание

Заиков Геннадий Ефремович
Маслов Сергей Алексеевич
Рубайло Валентин Леонидович

**КИСЛОТНЫЕ
ДОЖДИ
И
ОКРУЖАЮЩАЯ
СРЕДА**

Редактор *Н. М. Иванова*
Художественный редактор *Л. А. Леонтьева*
Технические редакторы *Е. Н. Крумштейн,*
Л. Н. Богданова
Корректор *М. В. Черниховская*

ИБ № 2642

Сдано в набор 05.04.90. Подп. в печать 29.10.90.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарнитура
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 7,56.

Усл. кр.-отт. 7,77. Уч.-изд. л. 8,22.

Тираж 23 900 экз. Заказ 506. Цена 1 р. 10 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»
107076, Москва, Стромывнка, 21, корп. 2.

Ленинградская типография № 2 головное пред-
приятие ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга»
им. Евгении Соколовой Государственного ко-
митета СССР по печати. 198052, г. Ленинград,
Л-52, Измайловский пр., 29

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

Издательство «Химия»
готовит к выпуску в 1991 году книги:

Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды.— 15 л.— ISBN 5—7245—0682—3: 3 р.

Масс-спектрометрия — один из основных методов, применяемых для анализа загрязнений окружающей среды. Рассмотрены основные методы органической масс-спектрометрии, способы ионизации, анализа и детектирования ионов, сочетания масс-спектрометрии с газовой и жидкостной хроматографией, а также способы обработки данных, проведения качественного и количественного анализа. Описаны способы подготовки проб и схемы анализа загрязнений в разных объектах окружающей среды: образцах воздуха, воды, почвы и др. Особое внимание уделено определению следовых количеств органических загрязнений.

Для научных и инженерных работников, а также работников аналитических и токсикологических лабораторий, гидрометеорологической службы, занимающихся контролем загрязнений окружающей среды.

Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А.
Экология производства химических продук-
тов из углеводородов нефти и газа: Учебник
для вузов.— 20 л.— ISBN 5—7245—0457—X
(в пер.): 1 р.

В книге рассмотрены социально-экономи-
ческие и теоретические аспекты охраны воз-
душного и водного бассейнов, земной поверх-
ности от загрязнений предприятиями нефте-
перерабатывающей и нефтехимической про-
мышленности. Систематизированы и описаны
современные методы очистки газов и сточных
вод, обезвреживания и утилизации твердых
и жидких отходов. Рассмотрены принципы
создания безотходных и малоотходных про-
изводств.

Для студентов химико-технологических ву-
зов. Полезна инженерно-техническим и науч-
ным работникам нефтеперерабатывающей и
нефтехимической промышленности.

Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. С. И. Муравьева, М. И. Буковский, Е. К. Прохорова и др.— 30 л.— ISBN 5—7245—0141—4 (в пер.): 1 р. 80 к.

В справочнике описаны методы отбора проб и воздухозаборная аппаратура, способы извлечения, разделения и идентификации химических веществ. Даны краткие технические характеристики отечественных аспирационных устройств, поглотительных сосудов. Изложены статистические и динамические методы отбора проб. Описаны устройства дозирования микроконцентраций газов и паров. Приведены современные инструментальные методы анализа. Даны краткие характеристики отечественных и зарубежных индикаторных трубок. Рассмотрены автоматические газоанализаторы.

Для химиков лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов и других организаций, занимающихся разработкой методов контроля состояния воздушной среды производственных помещений.

Указанные книги Вы можете приобрести в 1991 г. в книжных магазинах, занимающихся распространением научно-технической литературы.

